



Effet des défauts d'implantation sur la corrosion des aciers inoxydables austénitiques en milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée

Marie Dumerval

► To cite this version:

Marie Dumerval. Effet des défauts d'implantation sur la corrosion des aciers inoxydables austénitiques en milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée. Matériaux. Université de Grenoble, 2014. Français. NNT : 2014GRENI046 . tel-01143034

HAL Id: tel-01143034

<https://theses.hal.science/tel-01143034>

Submitted on 16 Apr 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Marie DUMERVAL

Thèse dirigée par **Yves WOUTERS** et
codirigée par **Stéphane PERRIN** et **Loïc MARCHETTI**

préparée au sein du **Laboratoire étude de la corrosion aqueuse
du CEA Saclay** et au **Laboratoire SIMAP**
dans l'**École Doctorale IMEP2**

Effet des défauts d'implantation sur la corrosion des aciers inoxydables austénitiques en milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée.

Soutenue le 03 octobre 2014,
devant le jury composé de :

M. Henri BUSCAIL

Professeur à l'Université d'Auvergne, Président du jury

M. Sébastien CHEVALIER

Professeur à l'Université de Bourgogne, Rapporteur

M. Krzysztof WOLSKI

Directeur de recherche à l'ENSM de Saint-Etienne, Rapporteur

Mme Cécilie DUHAMEL

Chargée de recherche au centre des matériaux d'Evry, Examineur

M. Stéphane PERRIN

Ingénieur chercheur au CEA, Examineur

M. Loïc MARCHETTI

Ingénieur chercheur au CEA, Examineur

M. Yves WOUTERS

Professeur à l'Université Joseph Fourier, Directeur de thèse



Résumé :

La majorité des composants internes de la cuve des réacteurs à eau pressurisée (REP) est fabriquée en acier inoxydable austénitique (304L ou 316L). Ces matériaux sont exposés à un milieu oxydant sous irradiation et subissent des contraintes mécaniques. Dans ces conditions, ils sont susceptibles de subir un endommagement par corrosion sous contrainte assistée par irradiation (IASCC¹). La première étape des phénomènes de fissuration par IASCC est l'amorçage qui implique une rupture du film passif. La nature et la structure de l'oxyde formé sur ces aciers sont donc des paramètres clés vis-à-vis de l'amorçage de la fissuration par IASCC.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail est d'une part de mieux appréhender les mécanismes d'oxydation des aciers inoxydables en milieu primaire et d'autre part d'étudier les effets des défauts créés par irradiation sur le film d'oxyde formé sur ces aciers.

Des ions xénon ou des protons ont été implantés dans des échantillons d'acier inoxydable austénitique de type 316L, respectivement à une énergie de 240 et 230 keV, afin de simuler les défauts d'irradiation. Ces échantillons ainsi que des échantillons non implantés ont été exposés dans une boucle de corrosion, à 325°C en milieu aqueux, contenant 1000 ppm de Bore, 2 ppm de Lithium, et $1,19 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ d'hydrogène dissous.

Les échantillons ont été analysés par MET avant et après exposition en milieu primaire afin de caractériser, d'une part les défauts engendrés par l'implantation et d'autre part la nature, la structure et la morphologie de l'oxyde formé. La comparaison des échantillons implantés et non implantés a permis de montrer que la nature et la densité de défauts en sub-surface de l'alliage jouent un rôle sur la composition (principalement sur la teneur en Cr et en Mo) et l'épaisseur de la couche d'oxyde interne.

L'étude de la cinétique d'oxydation par couplage de deux techniques d'analyse par faisceau d'ions (NRA et RBS) a permis de révéler des comportements différents entre les deux catégories d'échantillons : non implantés et implantés.

Des essais de traçage isotopique (D et ^{18}O) ont été menés afin d'étudier le mécanisme de formation de la couche interne ainsi que les mécanismes de transports associés. L'étude du transport de l'oxygène et de l'hydrogène à travers la couche interne et dans l'alliage sous-jacent (par SIMS et SDL) a permis d'aboutir à l'écriture d'un mécanisme de corrosion des aciers inoxydables austénitiques en milieu primaire et d'étudier son lien avec l'absorption d'hydrogène dans l'alliage sous-jacent. De plus, l'impact des défauts d'implantation sur ces phénomènes de transport a été étudié, mettant en évidence le rôle des défauts sur les propriétés de l'oxyde formé engendrant des modifications de transport de l'oxygène au sein de cette couche d'oxyde. Ces études de traçage isotopiques ont également permis de mettre en évidence une accumulation d'hydrogène dans l'alliage sous-jacent à l'oxyde.

L'ensemble de ces résultats a permis d'apporter de nouveaux éléments de compréhension relatifs à la formation de la couche d'oxyde et à l'absorption d'hydrogène dans les aciers inoxydables austénitiques exposés en milieu primaire, et de mettre en avant l'effet des défauts d'implantation sur les propriétés de l'oxyde formé.

¹ IASCC acronyme pour "Irradiation-Assisted Stress Corrosion Cracking".

Abstract:

Internal parts of pressurized water reactor (PWR) vessels are often made of austenitic stainless steels (304L and 316L). These structural materials are exposed to an oxidizing medium under irradiation and mechanical stresses. Under these conditions, they can suffer damages by IASCC (Irradiation-Assisted Stress Corrosion Cracking). The first step in this cracking phenomenon is the initiation, which implies the breakdown of the passive layer. The nature and the structure of the oxide film formed on these steels are key factors in initiation of IASCC cracks.

In this context, the objective of this work is first to better understand the oxidation mechanisms of stainless steels in primary medium and second to study the effects of irradiation induced defects on the oxide film formed on stainless steels in primary medium.

Xenon ions and protons, were implanted in 316L-type austenitic stainless steel samples, respectively at an energy of 240 and 230 keV in order to simulate the irradiation defects. Implanted and non-implanted samples were exposed in a corrosion loop at 325°C to an aqueous medium containing 1000 ppm of boron, 2 ppm of lithium and $1.19 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ of dissolved hydrogen.

The samples were analyzed by TEM before and after exposure to primary medium in order to characterize both the defects generated by the implantation and the nature, structure, and morphology of the formed oxide. Comparing implanted and non-implanted samples has shown that the nature and the density of defects in the alloy subsurface played an important role on the composition (mainly on the content of Cr and Mo) and on the thickness of the inner layer.

The study of the oxidation kinetics by coupling two ion beam analysis techniques (NRA and RBS) has revealed different behavior between the two types of samples: non-implanted and implanted.

Tracer experiments (using D and ^{18}O) were conducted to study the growth mechanism of the inner oxide layer and the associated transport mechanisms. The study of the oxygen and hydrogen transport through the inner layer and the underlying alloy, by SIMS and GD-OES, has resulted in writing a corrosion mechanism for austenitic stainless steels exposed to primary medium and linking this mechanism to hydrogen absorption in the alloy. Furthermore, the impact of implantation defects on these transport phenomena has been studied, highlighting the role of defects on oxide layer properties generating modification of the oxygen transport in the oxide scale.

These results have helped to shed some light on the mechanism and kinetics involved in the formation of the oxide layer and on the hydrogen absorption in austenitic stainless steels exposed to primary medium and to point out the effect of implantation defects on the oxidation processes.

Mots-clés :

Corrosion, irradiation, acier inoxydable, milieu primaire des REP, cinétique d'oxydation, mécanisme d'oxydation, absorption d'hydrogène, traçage isotopique, diffusion.

Keywords:

Corrosion, irradiation, stainless steel, PWR primary medium, oxidation kinetics, oxidation mechanisms, hydrogen absorption, isotopic labelling, diffusion.

Remerciements

A l'issue de ces trois années de thèse, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué directement ou indirectement à la réalisation de ce travail.

Tout d'abord, je remercie M. Henri Buscail pour avoir accepté de présider ma soutenance de thèse. Je remercie également M. Sébastien Chevalier, M. Krzysztof Wolski et Mme Cécilie Duhamel d'avoir accepté de juger le contenu de cette thèse et de m'avoir permis des discussions particulièrement riches et approfondies qui ont suivi sa présentation.

Je n'oublie pas Phillipe Prené et Jérôme Canel qui m'ont accueillie respectivement au sein du SCCME et du LECA.

Je remercie plus particulièrement mon directeur de thèse : Yves Wouters qui a toujours été là pour poser des questions pertinentes qui ont permis une évolution continue de mes recherches. Je remercie très chaleureusement mes deux encadrants : Loïc Marchetti et Stéphane Perrin. Ils m'ont apporté deux visions différentes mais tellement complémentaires de la recherche ! Merci à eux pour leur présence constante malgré leur évolution professionnelle qui les ont éloignés. Leur enthousiasme, leur motivation et leur bonne humeur m'ont permis d'avancer régulièrement dans mes travaux de recherche. Nos discussions scientifiques ou banales m'ont toujours été d'une grande aide et d'un grand soutien au cours de ces trois années.

Je remercie également toutes les personnes qui ont participé à ce travail en tant qu'analystes spécialisés : François Jomard pour le SIMS, Michel Tabarant et Hawa Badji pour la SDL et l'ICP, Sylvain Vaubailon pour la NRA et la RBS, Mylène Belgome pour la formation word et pdf, Mohamed Sennour pour le MET et Sylvie Poissonnet pour la nano-indentation.

Merci à toutes les personnes du LECA pour leur bonne humeur au quotidien. Je souhaiterais remercier plus particulièrement : Marie Fénart pour sa formation au MEB ; Frédéric Datcharry et Mickael Payet pour m'avoir supportée pendant les longues heures de préparation d'Hawai ; Anne Maquignon pour ses conseils « déchets » ; Frantz Martin pour le deutérium, les chargements, et la TDS ; Philippe Petrini pour ses outils toujours bien rangés, ses conseils informatiques et ses bras lorsque les miens étaient trop faibles ; Mylène Belgome pour son aide et ses conseils indispensables et enfin, Caitlin Hurley pour ses cours d'anglais. J'ai une pensée toute particulière pour Daniel Besnard qui nous a quitté prématurément. Il m'a formée sur TITAN et m'a permis ainsi d'être autonome sur un autoclave. Il a toujours été disponible pour me soutenir et m'épauler quand j'en avais besoin.

Je voudrais également citer les personnes qui ont contribué à cette étude grâce aux fameuses pauses thé pendant lesquelles ils ont su faire preuve d'écoute, d'amitié et de bonne humeur : Elizabeth Chaumun, Amélie Gangloff, Marc Roy, Vincent Amicel et Matthias Rousseau. Ils m'ont permis de ne jamais baisser les bras et de toujours garder ma motivation intacte. J'ajouterais également quelques mots pour « Docteur Miserque » car j'ai apprécié sa franchise, son écoute et son aide pendant ces trois années. Je tiens également à remercier James Braun pour les discussions que l'on a eues en ce qui concerne la rédaction et la soutenance et qui nous ont permis de faire parler le LECA et le LTMeX pendant des heures !

Pour finir, je tiens à remercier ma famille et plus particulièrement mes parents qui ont toujours été là pour moi et qui m'ont toujours encouragée, surtout dans les moments de doute, et ma moitié « daminou » qui a su me soutenir pendant ces trois années.

Table des matières

Introduction	21
Chapitre 1 : Etat de l'art	27
1. Description de la couche d'oxyde formée sur les aciers inoxydables austénitiques en milieu primaire	28
1.1. Morphologie des couches d'oxydes	28
1.2. Nature et structure des couches d'oxydes.....	28
1.3. Bilan	31
2. Mécanismes de formation des couches d'oxyde	32
2.1. Mécanisme de formation de la couche externe	32
2.2. Mécanisme de croissance de la couche interne	33
2.2.1. Mécanisme de croissance aux temps courts	33
2.2.2. Mécanisme de croissance aux temps longs	35
2.3. Bilan sur les mécanismes de formation des couches d'oxydes	37
3. Paramètres ayant un effet sur l'oxydation des aciers inoxydables en milieu primaire .	37
3.1. Effet de l'état de surface.....	37
3.2. Teneur en Cr.....	39
3.3. Orientation des grains.....	40
3.4. Bilan : paramètres ayant une influence sur l'oxydation des aciers inoxydables en milieu primaire	41
4. Effets d'irradiation sur les aciers inoxydables austénitiques.....	41
4.1. Microstructure	42
4.1.1. Défauts créés	42
4.1.2. Ségrégation et précipitation.....	44
4.2. Paramètres influençant sur les défauts créés par irradiation.....	45
4.2.1. Température.....	45
4.2.2. Dose.....	46
4.2.3. Fluence	47
4.3. Effets de l'irradiation sur les processus de corrosion.....	48
4.4. Bilan : effets de l'irradiation sur les aciers inoxydables.....	50
5. Conclusion : objectifs et démarche	51
Chapitre 2 : Matériaux et méthodes	53
1. Matériaux	54
1.1. Echantillons de référence	54

1.1.1.	Mise en forme.....	54
1.1.2.	Microstructure	55
1.2.	Echantillon traité thermiquement	57
1.2.1.	Préparation des échantillons	57
1.2.2.	Microstructure	57
1.3.	Echantillon implanté Xe.....	59
1.3.1.	Conditions d'implantation.....	59
1.3.2.	Microstructure	59
1.4.	Echantillon implanté H.....	61
1.4.1.	Conditions d'implantation.....	61
1.4.2.	Microstructure	62
1.5.	Bilan	63
2.	Essais de corrosion	64
2.1.	Composition du milieu	64
2.2.	Boucle de corrosion.....	64
2.3.	Autoclave statique	66
3.	Techniques de caractérisation	67
3.1.	Microscope électronique à balayage (MEB)	67
3.2.	Microscope électronique en transmission (MET)	68
3.2.1.	Préparation des lames minces.....	68
3.2.2.	Analyse.....	69
3.3.	Spectroscopie de Masse des Ions Secondaires (SIMS)	71
3.3.1.	Principe.....	71
3.3.2.	Analyse.....	71
3.4.	Spectrométrie à décharge luminescente : SDL.....	72
3.4.1.	Principe.....	72
3.4.2.	Analyse.....	73
3.5.	Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)	73
3.5.1.	Principe.....	73
3.5.2.	Analyse.....	73
3.6.	Analyse par réaction nucléaire	74
3.6.1.	Principe.....	74
3.6.2.	Analyse.....	75
Chapitre 3 : Caractérisation des oxydes formés.....		77
1.	Echantillon de référence	78

1.1.	Description de la couche externe.....	78
1.1.1.	Morphologie.....	78
1.1.2.	Composition et structure.....	80
1.2.	Description de la couche interne.....	81
1.2.1.	Morphologie et structure.....	81
1.2.2.	Composition.....	82
1.3.	Bilan.....	83
2.	Effet des défauts sur la couche d'oxyde externe.....	84
2.1.	Taille et densité des cristallites.....	84
2.2.	Composition et structure.....	86
2.3.	Bilan.....	88
3.	Effet des défauts sur la couche d'oxyde interne.....	88
3.1.	Morphologie et épaisseur.....	88
3.2.	Composition et structure.....	90
3.3.	Bilan.....	92
4.	Composition de l'alliage sous-jacent à l'oxyde.....	92
5.	Bilan du chapitre.....	93
5.1.	Récapitulatif de l'effet des défauts sur les caractéristiques de la couche d'oxyde formée.....	93
5.2.	Discussion.....	94
5.2.1.	Formation et croissance de la couche interne :.....	94
5.2.2.	Formation et croissance de la couche externe :.....	94
5.2.3.	Bilan de matière sur le nickel.....	95
Chapitre 4 : Cinétique d'oxydation.....		97
1.	Méthode.....	98
1.1.	Evaluation de l'épaisseur totale d'oxyde.....	98
1.2.	Evaluation de l'épaisseur de la couche externe.....	100
1.3.	Bilan.....	104
2.	Résultats.....	104
2.1.	Cinétique d'oxydation obtenue par la méthode NRA/RBS.....	104
2.2.	Cinétique obtenue par MEB et/ou MET.....	105
3.	L'or : un marqueur inerte ?.....	107
4.	Bilan du chapitre.....	110
4.1.	Récapitulatif des résultats.....	110
4.2.	Discussion.....	111

Chapitre 5 : Mécanismes d'oxydation et d'absorption d'hydrogène	113
1. Etude de l'absorption d'hydrogène durant le processus de corrosion.....	114
1.1. Méthode.....	114
1.2. Absorption d'hydrogène dans l'oxyde	117
1.3. Absorption d'hydrogène dans l'alliage.....	117
1.4. Source principale de l'hydrogène absorbé.....	119
2. Etude du transport de O et H dans la couche interne	121
2.1. Méthode.....	121
2.2. Résultats	121
2.2.1. Transport de l'oxygène.....	121
2.2.2. Transport de l'hydrogène	123
2.2.3. Comparaison des profils d'oxygène et d'hydrogène	124
3. Proposition d'un mécanisme	124
4. Effet des défauts sur le transport de O et H.....	126
5. Bilan du chapitre	128
5.1. Récapitulatif des résultats.....	128
5.2. Discussion	129
5.2.1. Comparaison des mécanismes de diffusion entre les couches d'oxydes formées sur les alliages à base nickel et à base fer.....	129
5.2.2. Effet de la teneur en Cr dans l'oxyde sur le coefficient de diffusion de l'oxygène.	129
5.2.3. Effet des défauts dans l'alliage sur les phénomènes de transport dans l'oxyde	131
5.2.4. Effet potentiel de l'absorption et de l'accumulation d'hydrogène sur les processus de CSC	132
Conclusions	135
Références bibliographiques	141
Annexe 1 : Diagramme de stabilité des oxydes de Fe, Ni et Cr	149
Annexe 2 : Complément d'analyse par MET.....	153
Annexe 3 : Complément d'analyse SIMS	159

Liste des figures

Figure 1 : Schéma général d'une centrale nucléaire de type REP ^[Wik04]	22
Figure 2 : Composants internes de la cuve : assemblage de plaques et de vis fabriquées en acier inoxydable austénitiques	23
Figure 3 : Schéma présentant les matériaux utilisés pour les composants internes ainsi que leur température en service et leur dose d'irradiation maximale après 40 ans en service ^[Ger12] (dpa pour déplacement par atomes).	24
Figure 4 : Photos d'une vis de réacteur ayant fissurée en service a) vue globale b) vue en coupe ^[Ger12]	24
Figure 5 : Schéma représentatif de la nature, la structure et la morphologie des couches d'oxydes formées à la surface d'un acier inoxydable exposé en milieu primaire, d'après les résultats de la littérature.	32
Figure 6 : Processus de cristallisation de la couche interne formée sur un acier de type 316L exposé en milieu primaire à 325°C aux temps courts d'après les travaux de Soulas ^[Sou12]	34
Figure 7 : Intensités corrigées des signaux du deutérium dans la couche d'oxyde formé en milieu primaire à 325°C sur un alliage 600 : échantillons exposés en milieu H ₂ O/D ₂ (a) ; échantillon exposé en milieu D ₂ O/H ₂ (b) d'après ^[Jam12]	36
Figure 8 : Profils SIMS corrigés et ajustement des coefficients de diffusion des traceurs isotopiques au travers de la couche d'oxyde en fonction de la profondeur : échantillon exposé à la deuxième séquence en H ₂ ¹⁸ O (a) et en D ₂ O (b).	36
Figure 9 : Cinétiques de corrosion obtenues sur un acier inoxydable dans l'eau à 300°C pour différentes finitions de surface ^[War63]	38
Figure 10 : Composition chimique de la couche interne formée sur des aciers inoxydables contenant entre 5 et 20 % massiques de Cr après immersion en milieu primaire pendant 380 h à 320°C ^[Ter08]	39
Figure 11 : (a) Effet de la teneur en Cr de l'alliage sur l'épaisseur du film d'oxyde formé après exposition en milieu primaire pendant 380 h à 320°C, (b) Effet de la teneur en Cr dans l'oxyde sur le coefficient de diffusion du Fe (à 1200°C) et sur la constante de vitesse parabolique (k _p) à 320°C ^[Ter08]	40
Figure 12 : Images MEB de la surface des échantillons après 380 h d'exposition en milieu primaire à 320°C ^[Ter08]	40
Figure 13 : Image MET montrant les défauts microstructuraux créés par irradiation d'un acier inoxydable A) cavités ou bulle de gaz – 304°C ^[Edw03b] B) boucles de dislocations – 360°C ^[Gan01] C) black dots – 330°C ^[Pok04]	42
Figure 14 : Comparaison de la distribution des boucles de dislocations sur des échantillons d'aciers inoxydables irradiés jusqu'à 5 déplacements par atome (dpa) (acier 304 à gauche et 316 à droite).	43
Figure 15 : Représentations schématiques montrant les flux de défauts et d'éléments d'alliages pour deux mécanismes de RIS différents ^[Bru99]	44
Figure 16 : Profil de composition mesuré par MET près d'un joint de grain sur un acier inoxydable a) non irradié b) irradié en condition REP ^[Fuk06]	45

Figure 17 : Profil de concentration du Cr au joint de grains d'un acier inoxydable austénitique à différentes températures ^[Fuk00]	45
Figure 18 : Evolution de la densité et la taille des cavités en fonction de la température d'irradiation ^[Gan01]	46
Figure 19 : Evolution de la densité et la taille des cavités en fonction de la dose d'irradiation ^[Gan01]	46
Figure 20 : Evolution de la densité et la taille des boucles de dislocations en fonction de la dose d'irradiation. Irradiation réalisée avec des neutrons à une température de 275°C ^[Edw03]	47
Figure 21 : Evolution de la ségrégation aux joints de grains d'un acier 316L irradié par des neutrons à des températures comprises entre 290 et 325 °C en fonction de la dose (données : ^[Fuk06]).	47
Figure 22 : Etude de la cinétique de corrosion d'un acier inoxydable pré-irradié (2) ou non (1) puis oxydé thermiquement à 400°C en présence de vapeur d'eau ^[Aga09]	48
Figure 23 : Effet de la dose et de la température d'irradiation sur la vitesse de corrosion d'un acier inoxydable ^[Nem05]	49
Figure 24 : Résistance de polarisation (Rp) pour un échantillon d'acier inoxydable	49
Figure 25 : Comparaison de la surface des échantillons d'acier 316L exposés en milieu primaire à 325°C par MEB a) non irradié b) irradié aux protons ^[Per13]	50
Figure 26 : Schéma représentant les défauts créés lors de l'irradiation d'un acier inoxydable austénitique,	51
Figure 27 : Observation au microscope optique de la microstructure de l'acier 316L de référence après polissage et attaque électrolytique.	55
Figure 28 : Observations MET d'un acier 316L de référence en mode STEM -champ clair (a) et en champ sombre (b) et (c) montrant un réseau de dislocations dense (a), des fautes d'empilement (b) et des macles (c).	56
Figure 29 : Récapitulatif et intérêt des traitements effectués sur une partie des échantillons de référence.	57
Figure 30 : Observation au microscope optique de la microstructure des échantillons traités thermiquement après polissage et attaque électrochimique.	57
Figure 31 : Image MET en mode champ clair montrant le réseau de dislocations se trouvant à la surface de l'échantillon traité thermiquement après polissage.	58
Figure 32 : Observations MET de l'acier 316L traité thermiquement en mode champ clair ((a), (b)) et champ sombre ((c), (d)) permettant de visualiser respectivement les dislocations et les fautes d'empilement en surface de l'échantillon ((a), (c)) et plus en profondeur ((b), (d)).	58
Figure 33 : Résultats des calculs SRIM présentant la distribution des lacunes créées et des ions Xe implantés dans un acier de type 316L avec une énergie de 240 keV en fonction de la profondeur.	59
Figure 34 : (a) Image MET de l'échantillon implanté par des ions xénon à une énergie de 240 keV avant exposition au milieu primaire : visualisation de la profondeur affectée par l'implantation, (b) Comparaison entre le profil des ions xénon d'après le calcul SRIM (vert) et celui obtenu expérimentalement par analyse EDS au MET (bleu).	60

Figure 35 : Image MET sous-focalisée (a) et sur-focalisée (b) permettant de visualiser les cavités de l'échantillon implanté xénon à 240 keV.....	61
Figure 36 : Evaluation du contraste de l'image permettant de déterminer la taille moyenne des cavités.....	61
Figure 37 : Résultats des calculs SRIM présentant la distribution des lacunes créées et des ions H implantés dans un échantillon d'acier 316L avec une énergie de 230 keV en fonction de la profondeur.....	62
Figure 38 : Observations MET de l'échantillon d'acier 316L implanté aux protons en mode STEM -champ clair montrant le réseau de dislocation se trouvant en surface et la zone affectée par l'implantation (flèche rouge), à deux grandissements différents a) zoom b) vue d'ensemble.....	63
Figure 39 : Schéma de la boucle utilisée lors des essais de corrosion.....	65
Figure 40 : Etapes de préparation d'une lame MET par FIB : a) dépôt de protection, b) usinage ionique, c) extraction de la lame et d) lame mince après finitions.....	69
Figure 41 : Principaux éléments d'un spectromètre de masse de type SIMS.....	71
Figure 42 : Schéma représentatif du SIMS CAMECA IMS 7f et de ses différents composants.....	72
Figure 43 : Configuration de l'analyseur en mode RBS.....	74
Figure 44 : Configuration de l'analyseur en mode NRA.....	75
Figure 45 : Observations par MEB de surface de l'échantillon de 316L de référence exposé 600 h en milieu primaire à 325°C : a) zone 1, b) zone 2 montrant l'hétérogénéité de distribution des cristallites.....	79
Figure 46 : Image MEB montrant la méthode utilisée pour déterminer la taille et la densité de cristallites.....	79
Figure 47 : a) observation MET en coupe de l'échantillon de 316L de référence après 600 h d'exposition en milieu primaire à 325°C, b) Profil EDX effectué le long de la ligne rouge présentée sur la Figure 47-a).....	80
Figure 48 : Observations MET d'une coupe transverse de l'oxyde formé sur un acier inoxydable 316L après 600 h d'oxydation en milieu primaire à 325°C a) Image en mode champ clair b) clichés de diffraction associés (b1 : couche externe, b2 : couche interne), c) Image en mode champ clair dans une autre zone d) clichés de diffraction associés (d1 : couche externe, d2 : couche interne).....	81
Figure 49 : Observation MET en coupe transverse de la couche d'oxyde interne formée.....	82
Figure 50 : Observation MET en coupe de l'échantillon de 316L de référence après 600 h d'exposition.....	83
Figure 51 : Schéma récapitulatif de la morphologie et de la structure de la couche d'oxyde formée sur un acier inoxydable austénitique exposé 600 h en milieu primaire REP à 325°C.....	84
Figure 52 : Observations de la surface des échantillons de 316L par MEB après 600 h d'exposition en milieu primaire à 325°C a) échantillon de référence b) échantillon implanté proton c) échantillon implanté xénon d) échantillon traité thermiquement.....	85
Figure 53 : Observation MET en coupe transverse de l'échantillon de 316L implanté proton après 600 h d'exposition en milieu primaire à 325°C a) image en mode STEM b) Profil EDX effectué le long de la ligne rouge présentée sur la Figure 53-a).....	86

Figure 54 : Observation MET en coupe transverse de l'échantillon de 316L implanté xénon après 600 h d'exposition en milieu primaire à 325°C a) image en mode STEM b) Profil EDX effectué le long de la ligne rouge présentée sur la Figure 54-a).	87
Figure 55 : Observation MET en coupe transverse de l'échantillon de 316L traité thermiquement après 600 h d'exposition en milieu primaire à 325°C a) image TEM b) Profil EDX effectué le long de la ligne rouge présentée sur la Figure 55-a).	87
Figure 56 : Image par MET en coupe transverse et à fort grossissement permettant d'observer la morphologie de la couche interne formée sur un acier 316L après 600 h d'exposition en milieu primaire à 325°C a) échantillon implanté proton b) échantillon implanté xénon c) échantillon traité thermiquement.	89
Figure 57 : Observation MET présentant l'échantillon de 316L implanté xénon	89
Figure 58 : Rapports $(Cr+Mo)/(Fe+Ni)$ et $Cr/(Fe+Ni)$ dans la couche interne.	92
Figure 59 : Coefficient de diffusion du Fe, à 1200°C, au travers une couche de type spinelle de composition $(Cr_xFe_{1-x})_{3-\delta}O_4$ en fonction de sa teneur en Cr, d'après Töpfer ^[Töp95] .	95
Figure 60 : Spectre étalonné en énergie obtenu par NRA sur un échantillon	99
Figure 61 : Spectres expérimental et simulé centrés sur le pic correspondant à la réaction $^{16}O(d,p)^{17}O$ pour un échantillon de référence exposé 600 h en milieu primaire à 325°C.	100
Figure 62 : Schéma expliquant la méthode de détermination de l'épaisseur de la couche interne.	101
Figure 63 : Observations par MEB du dépôt d'or réalisé sur un	101
Figure 64 : Spectre RBS issu de l'interaction entre un faisceau d'hélium de 2 MeV	102
Figure 65 : Agrandissement d'un spectre RBS réalisé sur un échantillon de 316L doré autour du pic caractéristique de la présence d'or ; décalage du maximum du pic avant et après 24 h d'exposition en milieu primaire.	102
Figure 66 : Spectres RBS (expérimental et simulé) issus de l'interaction d'un faisceau d'hélium de 2 MeV avec un échantillon d'acier inoxydable de type 316L exposé 200 h en milieu primaire à 325°C, a) spectre général b) agrandissement autour du pic correspondant à l'or.	103
Figure 67 : Cinétiques d'oxydation déterminées soit par analyses couplées NRA/RBS, soit à partir d'observations par MET,	104
Figure 68 : Comparaison des épaisseurs de couche interne obtenues par MET et par couplage NRA/RBS après 600 h d'exposition en milieu primaire à 325°C.	106
Figure 69 : Observations par MEB sur coupe transverse d'un échantillon d'acier inoxydable austénitique de référence exposé 600 h en milieu primaire à 325°C a) vue générale b) vue agrandie.	106
Figure 70 : Cinétiques d'oxydation d'un échantillon de référence d'acier inoxydable exposé en milieu primaire à 325°C. Comparaison entre deux méthodes d'analyses : NRA et RBS sur un échantillon doré et MEB sur un échantillon non doré.	107
Figure 71 : Observations par MEB de la surface d'un échantillon d'acier inoxydable austénitique de référence exposé 600 h en milieu primaire à 325°C a) partie non dorée b) partie dorée.	108
Figure 72 : Observation par MET en coupe transverse de l'échantillon de référence doré et exposé 48 h en milieu primaire à 325°C.	108

Figure 73 : a) Observation par MET en mode HAADF sur une coupe transverse d'un échantillon de référence doré après 48 h d'exposition en milieu primaire à 325°C, b) Profil EDX effectué le long de la ligne rouge présentée sur la Figure 73-a).	109
Figure 74 : Cinétiques d'oxydation d'un échantillon de référence d'acier inoxydable 316L exposé en milieu primaire à 325°C.	109
Figure 75 : Cinétiques d'oxydation d'un acier 316L exposé en milieu primaire à 325°C pour quatre catégories d'échantillons : référence (MEB), traité thermiquement (MET) implanté xénon (NRA/RBS) et implanté proton (NRA/RBS).	111
Figure 76 : Cinétiques d'oxydation d'aciers de type 316L exposé en milieu primaire à 325°C et ajustement par une loi de type logarithmique a) implanté H b) implanté Xe.	112
Figure 77 : Spectre d'émission obtenu en SDL sur un échantillon de Zy-4 deutéruré.....	116
Figure 78 : Profils de distribution des signaux associés aux principaux éléments en fonction du temps d'érosion, obtenus par SIMS sur un échantillon de 316L traité thermiquement puis exposé 600 h en milieu primaire deutéré (phase aqueuse et gazeuse marquées respectivement à 99% et 99,8%) ; les traits en pointillés matérialisent, respectivement de gauche à droite, les interfaces couche externe / couche interne et couche interne alliage. .	117
Figure 79 : Comparaison des profils de distribution quantitatifs des éléments métalliques et de l'oxygène et qualitatif du deutérium, obtenus par SDL sur un échantillon de 316L traité thermiquement puis exposé 600 h en milieu primaire deutéré (phase aqueuse et gazeuse marquée), en fonction du temps d'abrasion ; (a) vue générale (b) agrandissement focalisé sur la comparaison de Ni et D ; les traits en pointillés matérialisent, respectivement de gauche à droite, les interfaces couche externe / couche interne et couche interne alliage.	118
Figure 80 : Profils de distribution des signaux associés au deutérium en fonction du temps d'abrasion, obtenus par SDL sur deux échantillons de 316 L exposés 120 h à 325°C en milieu primaire dans lequel soit la phase aqueuse (D ₂ O/H ₂), soit la phase gazeuse (H ₂ O/D ₂) sont deutérées.	120
Figure 81 : Profil de distribution des signaux associés au deutérium en fonction du temps d'abrasion, obtenu par SDL sur deux échantillons de 316 L exposés 450 h à 325°C en milieu primaire naturel puis 16 h en milieu primaire dans lequel soit la phase aqueuse (D ₂ O/H ₂), soit la phase gazeuse (H ₂ O/D ₂) sont deutérées.	120
Figure 82 : Profils de distribution du Cr, de ¹⁶ O et de ¹⁸ O en fonction de la profondeur, obtenus par SIMS sur un échantillon de 316L traité thermiquement puis exposé à 325°C, 600 h en milieu primaire naturel et 16 h en milieu primaire marqué par de l' ¹⁸ O ; les traits en pointillés bleus matérialisent, respectivement de gauche à droite, les interfaces couche externe / couche interne et couche interne alliage ; les traits en pointillés orange représentent l'ajustement du profil de concentration en ¹⁸ O.....	122
Figure 83: Profils de distribution du Cr, de ¹⁶ O et du D en fonction de la profondeur, obtenus par SIMS, sur un échantillon de 316L exposé à 325°C, 600 h en milieu primaire naturel et 16 h en milieu primaire marqué par du D ; les traits en pointillés bleus matérialisent, respectivement de gauche à droite, les interfaces couche externe / couche interne et couche interne alliage.....	123

- Figure 84 : Profils de distribution, en fonction de la profondeur, de ^{18}O et du D obtenus par SIMS sur un échantillon de 316L exposé à 325°C, 600 h en milieu primaire naturel et 16 h en milieu primaire marqué soit par de ^{18}O soit par du D ; 124
- Figure 85 : Schéma illustrant le mécanisme de formation de la couche interne croissant sur un acier 316L en milieu primaire des REP à 325°C proposé dans ces travaux ; a) Etat initial : couche d'oxyde et présence d'eau dans le milieu b) adsorption des molécules d'eau en surface c) dissociation des molécules d'eau et entrée de l'oxygène dans le réseau de l'oxyde d) diffusion de l'hydrogène de l'interface solution/oxyde à l'interface oxyde/alliage e) diffusion de l'oxygène de l'interface externe à l'interface interne et contre-diffusion des lacunes f) croissance de l'oxyde, absorption et accumulation de l'hydrogène dans l'alliage. 126
- Figure 86 : Profils de distribution, en fonction de la profondeur, du Cr, de ^{16}O , du D (a) et de ^{18}O (b) obtenus par SIMS sur deux échantillons de 316L implanté xénon puis exposé à 325°C, 600 h en milieu primaire naturel et 16 h en milieu primaire marqué par du D pour l'un (a) et par de ^{18}O pour l'autre (b) ; les traites pointillés bleu matérialisent, respectivement de gauche à droite, les interfaces couche formée lors de l'implantation/couche interne et couche interne/alliage et les pointillés vert délimitent l'interface entre les deux régimes de diffusion. 127
- Figure 87 : Comparaison des profils de distribution de ^{18}O et du D en fonction de la profondeur, obtenus par SIMS sur des échantillons de 316L implanté xénon puis exposé à 325°C, 600 h en milieu primaire naturel et 16 h en milieu primaire marqué par soit par de ^{18}O , soit par du D ; Image MET en arrière-plan d'un échantillon implanté xénon puis exposé 600 h en milieu primaire à 325°C. 128
- Figure 88 : Coefficients de diffusion de l'oxygène au sein de la couche interne formée sur un acier de type 130
- Figure 89 : Echantillon implanté xénon avant exposition en milieu primaire : observation par MET mettant en évidence les deux zones de la microstructure avant exposition en milieu primaire. 131
- Figure 90 : Superposition de l'image MET représentant la microstructure initiale de l'échantillon implanté aux ions xénon et des profils de ^{18}O obtenu par SIMS et de l'O naturel, du Fe, du Cr et du Ni obtenu par EDX au MET après 600 h d'exposition en milieu primaire à 325°C. 132
- Figure 91 : Observation par MET en coupe transverse d'une pénétration d'oxyde sur un échantillon implanté proton après 600 h d'oxydation en milieu primaire à 325°C a) image TEM b) profil EDX réalisé le long de la ligne rouge présentée sur la Figure 91-a). 133
- Figure 92 : Diagramme de stabilité des oxydes susceptibles de se former lors de l'exposition d'un acier inoxydable..... 151
- Figure 93 : Observations par MET d'une coupe transverse de la couche d'oxyde formée sur un acier 316L implanté protons exposé 600 h en milieu de type primaire à 325 °C : a) Image en mode TEM b) Image en mode HRTEM de la couche externe (zone d'analyse représentée par le carré bleu sur l'image a), c) Image en mode HRTEM de l'interface couche interne/alliage (zone d'analyse représentée par un carré rouge sur l'image a) , d) cliché de diffraction associé à l'image b obtenu par transformée de Fourier, e) cliché de diffraction associé à l'image c obtenu par transformée de Fourier. 154

Figure 94 : Observations par MET d'une coupe transverse de la couche d'oxyde formée sur un acier 316L implanté xénons et exposé 600 h en milieu de type primaire à 325 °C : a) Image en mode TEM b) cliché de diffraction de la couche externe selon l'axe [-112] c) cliché de diffraction de la couche externe selon l'axe [110] d) cliché de diffraction de la couche interne.	155
Figure 95 : Observations par MET d'une coupe transverse de la couche d'oxyde formée sur un acier 316L implanté xénons puis exposé 600 h en milieu de type primaire à 325 °C : a) Image en mode TEM b) Image en mode HRTEM de l'interface petits cristallites/couche interne c) Image en mode HRTEM de l'interface petits cristallites /couche externe , d) cliché de diffraction associé à l'image b obtenu par transformée de Fourier, e) cliché de diffraction associé à l'image c obtenu par transformée de Fourier.	156
Figure 96 : Observations par MET d'une coupe transverse de la couche d'oxyde formée sur un acier 316L traité thermiquement et exposé 600 h en milieu de type primaire à 325 °C : a) Image en mode TEM b) cliché de diffraction de la couche interne mettant en évidence les relations d'épitaxie entre la couche interne et l'alliage c) cliché de diffraction de la couche externe.....	157
Figure 97 : Profils de distribution de ^{16}O en fonction de la profondeur, obtenus par SIMS sur deux échantillons de 316L	160
Figure 98 : Image ionique du fond de cratère permettant de visualiser la distribution de ^{16}O dans l'échantillon de référence exposé 600h en milieu primaire classique et 16 h en milieu primaire D_2O , après analyse par SIMS.	161
Figure 99 : Profils de distribution, en fonction de la profondeur, de ^{18}O et du D obtenus par SIMS sur deux échantillons de 316L exposé à 325°C, 600 h en milieu primaire classique et 16 h en milieu primaire marqué par soit par de ^{18}O , soit par du D.....	161
Figure 100 : Profils de distribution, en fonction de la profondeur, de ^{16}O (en rouge) et de ^{18}O (en bleu) obtenus par SIMS sur un échantillon de 316L exposé à 325°C, 600 h en milieu primaire classique et 16 h en milieu primaire marqué par de ^{18}O ; les traits en pointillés noirs représentent l'ajustement du profil de concentration en ^{18}O	162

Liste des tableaux

Tableau 1 : Conditions normales de fonctionnement d'un REP	23
Tableau 2 : Récapitulatif des études recensées dans la littérature sur la composition des couches d'oxydes formées sur des aciers inoxydables austénitiques en milieu aqueux à haute température.	30
Tableau 3 : Composition chimique (% massique) de la barre de 316L étudiée. Comparaison avec les normes à respecter lors de l'utilisation de ces matériaux en centrale nucléaire. .	54
Tableau 4 : Etapes de polissage réalisées pour la préparation des échantillons d'acier 316L : durée et granulométrie.....	55
Tableau 5 : Bilan de la microstructure des échantillons de 316L avant et après traitement	63
Tableau 6 : Composition chimique du milieu primaire utilisé lors des essais de corrosion. ...	64
Tableau 7 : Récapitulatif des essais de corrosion réalisés dans la boucle.....	66
Tableau 8 : Récapitulatif des essais de corrosion réalisés dans l'autoclave en alliage de titane (NI : échantillon non implanté, TT : échantillon traité thermiquement).....	67
Tableau 9: Comparaison de la composition en éléments métalliques de l'alliage 316L de référence et de la couche interne formée en milieu primaire à 325°C obtenue à partir du profil EDX présenté dans la Figure 47.....	82
Tableau 10 : Tableau récapitulatif de la densité et de la taille des cristallites pour différents échantillons de 316L exposés 600 h en milieu primaire à 325°C et 155 bars.	85
Tableau 11 : Récapitulatif de la composition moyenne (exprimée en pourcentage atomique)	87
Tableau 12 : Tableau récapitulatif des épaisseurs moyennes de la couche interne.....	88
Tableau 13 : Valeurs du quantile utilisées pour l'évaluation.....	90
Tableau 14 : Compositions en pourcentage massique recalculées des éléments Cr, Fe, Ni et Mo	91
Tableau 15 : Pourcentage massique maximum de Ni dans l'alliage sous-jacent	92
Tableau 16 : Effet des défauts sur les couches externe et interne formées sur un acier inoxydable de type 316L exposé en milieu primaire à 325°C : comparaison par rapport à l'état de référence (Xe : implanté xénon, H : implanté proton, TT : traité thermiquement).	93
Tableau 17 : Récapitulatif de la composition moyenne (exprimée en pourcentage atomique)	112
Tableau 18 : Tableau récapitulatif des conditions de chargement	115
Tableau 19 : Valeurs des coefficients de diffusion de l'oxygène dans la couche interne formée sur des alliages à base fer ou à base nickel lors de leur exposition en milieu primaire à 325°C d'après ^[Per13] , ^[Lef11] , ^[Jam13]	123

Introduction

La corrosion est le principal mode de dégradation des matériaux dans le monde devant l'usure et la rupture. Le coût de la corrosion est un enjeu économique important puisqu'il représente, selon l'Organisation Mondiale de la Corrosion, 3 % du PIB des pays industrialisés. Ce coût élevé est dû aux pertes directes (remplacement des pièces corrodées) et indirectes (réparation, arrêt d'installation, pertes de produits) mais également aux mesures de protection (matériaux plus résistants, protection cathodique, revêtements) et de prévention (surdimensionnement, inspection et entretiens).

Le secteur de l'énergie nucléaire (qui représente 74,8% de la production française d'électricité en 2012) s'intéresse particulièrement à ces phénomènes car le remplacement de pièces implique des coûts importants (arrêt de tranches), une intervention humaine et la production et le traitement de déchets nucléaires. Pour pallier ces surcoûts dus à la corrosion, de nombreuses recherches sont actuellement réalisées pour trouver de nouveaux matériaux plus résistants, pour essayer de mieux appréhender les processus de dégradation des matériaux et enfin pour prédire leur durée de vie.

En France, les réacteurs nucléaires sont des Réacteurs à Eau Pressurisée (REP). Comme le montre la Figure 1, ils sont constitués de 3 circuits. Dans le circuit primaire, le fluide caloporteur (eau sous pression) extrait la chaleur produite par la réaction nucléaire vers l'extérieur du cœur du réacteur. Cette chaleur est transmise à l'eau du circuit secondaire dans les générateurs de vapeur (GV) qui constituent l'interface entre l'eau primaire, chauffée par le combustible nucléaire, et l'eau secondaire qui, à l'état de vapeur, entraîne les turbines et l'alternateur permettant de produire l'électricité. Le dernier circuit est celui de refroidissement qui a pour rôle de condenser la vapeur sortant de la turbine et d'évacuer la chaleur.

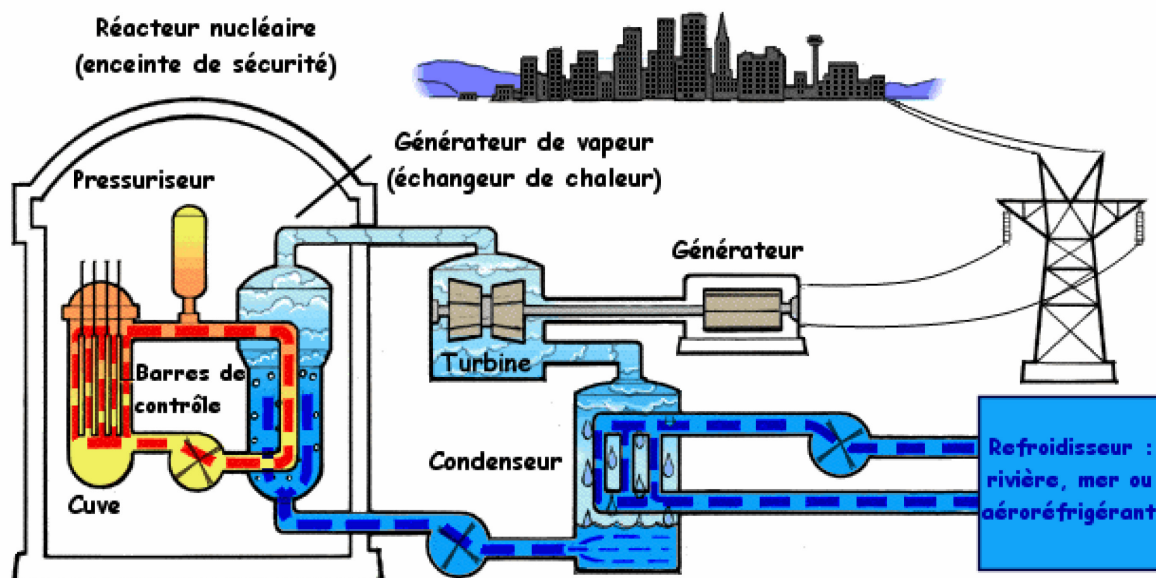


Figure 1 : Schéma général d'une centrale nucléaire de type REP ^[Wik04].

Les matériaux présents dans le circuit primaire sont de différentes natures : alliage de zirconium, alliage à base nickel, aciers inoxydables... Ces derniers sont notamment utilisés

pour la fabrication de plaque et de vis qui entourent les crayons de combustible (cf. Figure 2), appelés généralement composants internes.

Ces composants ont pour rôles :

- de supporter les assemblages de combustible,
- d'assurer que leur position et leur orientation dans le cœur soient correctes,
- de supporter et guider les grappes de commandes qui contrôlent la réactivité du cœur,
- d'assurer le passage du milieu primaire qui permet l'extraction de la chaleur du cœur.

Ils sont soumis à un milieu oxydant, l'eau sous pression qui circule dans le circuit primaire et dont les caractéristiques sont rappelées dans le tableau 1. De plus, certaines vis sont relativement proches des crayons combustibles et sont donc soumises à des processus d'irradiation comme le montre le schéma de la Figure 3.

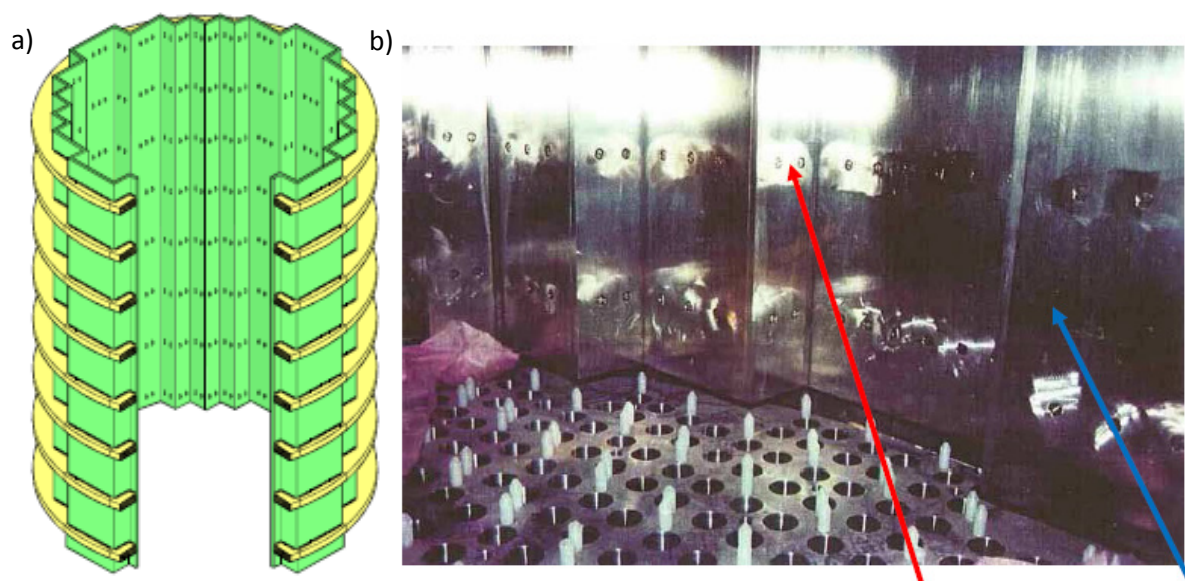


Figure 2 : Composants internes de la cuve : assemblage de plaques et de vis fabriquées en acier inoxydable austénitiques

a) schéma représentant les composants internes b) photo de l'intérieur de la cuve d'un réacteur ^[Ger12].

Température	285 – 325°C
Pression	155 bar
Bore	10 – 1200 ppm
Lithium	0,7 – 2,2 ppm
pH	≈ 7
Pression d'hydrogène	25 – 50 cc/kg
	0,17 – 0,34 bar

Tableau 1 : Conditions normales de fonctionnement d'un REP.

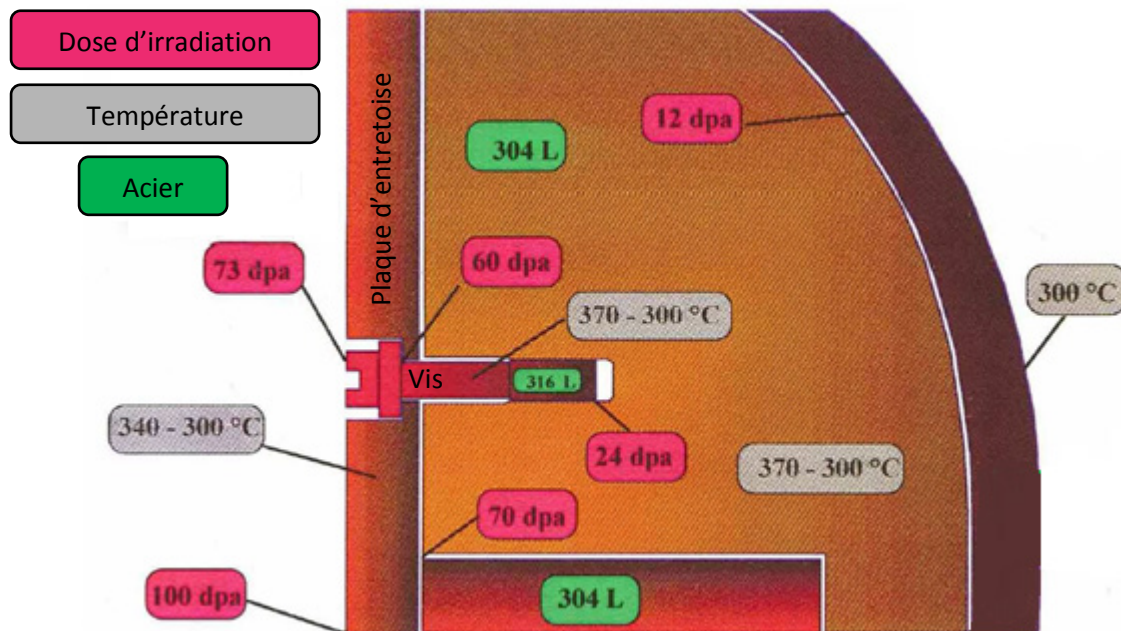


Figure 3 : Schéma présentant les matériaux utilisés pour les composants internes ainsi que leur température en service et leur dose d'irradiation maximale après 40 ans en service ^[Ger12] (dpa pour déplacement par atome).

Des contrôles de surveillance en centrale sur des vis ont permis de détecter la présence de fissures sur certaines d'entre elles (cf. Figure 4). La fissuration de ces composants a été attribuée au phénomène de corrosion sous contrainte assistée par irradiation (IASCC), mettant en jeu le milieu d'exposition² présenté dans le tableau 1, les contraintes subies par le matériau, et l'irradiation.

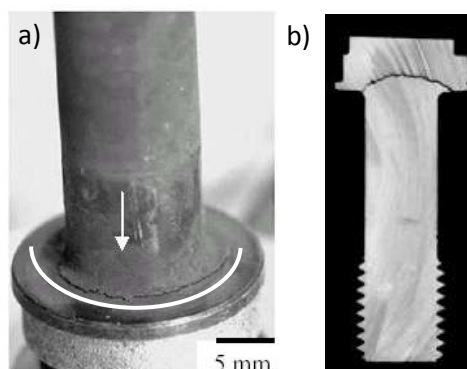


Figure 4 : Photos d'une vis de réacteur ayant fissuré en service a) vue globale b) vue en coupe ^[Ger12].

Plusieurs études ont montré que des paramètres tels que la chimie du milieu, les éléments d'alliage, la microstructure de l'acier, l'irradiation ou encore l'état de surface pouvaient modifier le nombre de fissures ou leur vitesse de propagation. Cependant, le rôle de ses différents paramètres et plus particulièrement celui de l'irradiation sur les propriétés de l'oxyde formé ou encore sur le mécanisme de formation de ce dernier semble moins bien connu. En effet, les propriétés de la couche d'oxyde formée en surface de ces aciers peuvent jouer un rôle clé vis-à-vis des processus de corrosion sous contrainte (CSC) puisque la première étape de ce phénomène réside dans la rupture de ce film d'oxyde.

² Le milieu primaire est un milieu aqueux sous haute pression et haute température qui contient du bore comme absorbeur de neutrons et de la lithine pour réguler le pH à 7.

L'objectif de ce travail est de mieux comprendre les mécanismes d'oxydation et le rôle des défauts d'irradiation sur ce dernier dans le cas d'un acier inoxydable de type 316L exposé au milieu primaire.

Le premier chapitre de ce manuscrit sera consacré à l'état de l'art de la corrosion généralisée des aciers inoxydables austénitiques en milieu primaire et des effets de l'irradiation sur la microstructure de ces aciers. Dans un premier temps, la nature des couches d'oxydes formées ainsi que leur mécanisme de formation seront présentés. Dans un second temps, une revue des connaissances concernant l'effet de l'irradiation sur la microstructure de ces aciers sera réalisée. Cette étude bibliographique permettra de présenter la démarche adoptée dans ces travaux.

Le deuxième chapitre décrira le matériau, le déroulement des essais de corrosion et les techniques de caractérisation utilisées. Les traitements réalisés (implantation et traitement thermique) afin de simuler les défauts d'irradiation et de mieux comprendre l'effet des défauts ainsi que la microstructure induite par ces traitements seront également présentés dans ce chapitre.

La caractérisation des couches d'oxydes formées sur les aciers inoxydables de type 316L en milieu primaire en termes de nature, de structure et de morphologie sera présentée dans le troisième chapitre. Une comparaison des différents échantillons (présentés dans le chapitre deux) permettant d'étudier l'effet des défauts sur l'oxydation de ces aciers sera également réalisée dans ce chapitre.

Le quatrième chapitre sera consacré à l'étude expérimentale de la cinétique d'oxydation des aciers inoxydables austénitiques en milieu primaire. Des liens entre la nature des couches d'oxyde présentée dans le chapitre trois et les cinétiques obtenues seront discutés. La comparaison des différentes catégories d'échantillons afin d'étudier l'effet de la microstructure de défauts sur la cinétique d'oxydation sera également évoquée.

L'étude expérimentale des mécanismes de formation des couches d'oxydes et de l'absorption d'hydrogène qui résulte des phénomènes de corrosion sera décrite dans le dernier chapitre. Une comparaison entre un échantillon non implanté et un échantillon implanté sera effectuée. Des liens entre la nature des couches d'oxydes formés ou la microstructure des échantillons avant exposition en milieu primaire et les mécanismes régissant la croissance des couches d'oxydes seront discutés.

Chapitre 1 : Etat de l'art

Ce chapitre a pour objectif d'exposer les résultats issus de la littérature, de définir les objectifs de cette étude et d'en déduire la démarche suivie.

Les trois premières parties de ce chapitre sont dédiées à la description de l'oxyde formé en milieu primaire sur des aciers inoxydables austénitiques, au mécanisme de formation de cet oxyde ainsi qu'aux paramètres pouvant influencer la cinétique d'oxydation ou la nature chimique et la morphologie des couches d'oxyde formées. La dernière partie s'intéresse aux effets de l'irradiation d'une part sur le substrat métallique et d'autre part sur les processus d'oxydation.

1. Description de la couche d'oxyde formée sur les aciers inoxydables austénitiques en milieu primaire

Le milieu primaire des réacteurs à eau sous pression (REP) est un milieu aqueux oxydant : les matériaux qui y sont exposés sont donc soumis à des phénomènes de corrosion. Ces phénomènes se traduisent par une réaction anodique de type : $M \rightarrow M^{x+} + xe^-$ couplée à une réaction cathodique de type : $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$. Dans le cas des aciers inoxydables austénitiques, ces réactions conduisent à la formation d'une couche d'oxyde qui possède un caractère protecteur.

Les processus d'oxydation et la couche d'oxyde formée dépendent de nombreux paramètres associés d'une part au matériau (composition, microstructure,...) et d'autre part à l'environnement (composition du milieu, température,...). Ainsi l'objectif de cette première partie est de réaliser une synthèse des différentes études relatives à la caractérisation de ces couches d'oxydes formées sur les aciers inoxydables en milieu primaire des REP.

1.1. Morphologie des couches d'oxydes

Les aciers austénitiques possèdent une forte résistance à la corrosion en milieu aqueux grâce à la formation d'une fine couche d'oxyde adhérente et protectrice plus communément appelée "film passif". Cette couche est extrêmement mince à faible température. Dans des conditions proches de celui des réacteurs à eau sous pression (REP), c'est-à-dire à une température plus élevée et comprise entre 290 et 330°C, une augmentation de l'épaisseur du film formé à la surface de ces aciers a été observée avec la formation d'une couche d'oxyde duplex [Dac98], [Lis87], [Loz10], [Rob89], [Ste98], [Tap86], [Ter08], [Ter05], [Per13], [Sou12]. Quelle que soit la technique utilisée pour caractériser les oxydes formés, la plupart de ces auteurs s'accordent à dire que la couche interne est continue et enrichie en chrome alors que la couche externe est discontinue et composée de cristallites riches en fer. Deux auteurs approfondissent cette description en précisant que la morphologie des cristallites est octaédrique [Ste98] ou polyédrique [Ter08].

1.2. Nature et structure des couches d'oxydes

La composition des couches d'oxydes formées sur les aciers inoxydables austénitiques en milieu aqueux et à haute température a été étudiée par de nombreux auteurs et avec différentes techniques de caractérisation. Les résultats obtenus dans ces travaux sont présentés dans le

Tableau 2 qui précise les conditions d'oxydation. La composition de la couche interne et de la couche externe varie en fonction des travaux effectués. En effet, la nature de chacune des deux parties de l'oxyde dépend de la chimie du milieu ainsi que de la composition de l'alliage. L'évolution et le choix des techniques d'analyses ainsi que leurs sensibilités peuvent aussi expliquer certaines différences quant à la nature des couches.

De nombreuses études ont montré que les deux couches d'oxydes formées sur les aciers inoxydables austénitiques ont une structure spinelle de type Me_3O_4 (avec $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Cr}$ et Ni en proportions variables) [Lis87], [Ter08], [Ter05], [Per13], [Sou12], [Zie02]. Deux auteurs [Tap86], [Dac98] ont cependant observé une structure corindon de type Cr_2O_3 au sein de la couche interne. Da Cunha Belo *et al.* [Dac98] ont déterminé cette structure par DRX alors que Tapping *et al.* [Tap86] l'ont déduite de la composition. Soulas [Sou12] s'intéresse au type de spinelle à différents temps d'oxydation en étudiant le rapport $\frac{\text{Cr}}{\text{Fe}}$ obtenu par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy). En effet, à partir de la théorie du champ cristallin [Van32], [Mar04], on peut calculer l'énergie de stabilisation des différents spinelles et en déduire que lorsque le rapport $\frac{\text{Cr}}{\text{Fe}}$ est inférieur à $\frac{1}{2}$, le spinelle est de type inverse alors que lorsqu'il est supérieur à $\frac{1}{2}$, le spinelle est direct. Une structure spinelle de type AB_2O_4 contient donc 56 atomes d'oxygènes, 8 cations en site tétraédrique et 16 cations en site octaédrique. Le type de spinelle (normale ou inverse) est défini suivant la répartition des cations A et B dans la maille. Dans un spinelle normal les cations B se trouvent sur des sites octaédriques et les cations A sur des sites tétraédriques alors que dans un spinelle inverse les cations A se trouvent en sites octaédriques et les cations B pour moitié en sites tétraédriques et pour moitié en sites octaédriques. Ces deux types de spinelles peuvent s'écrire de la manière suivante : $[\text{A}^{2+}](\text{B}^{3+})_2\text{O}_4$ pour le spinelle normale et $[\text{B}^{3+}](\text{B}^{3+}\text{A}^{2+})\text{O}_4$ pour le spinelle inverse ou les crochets représentent les sites tétraédriques et les parenthèses les sites octaédriques. Dans l'étude de Soulas, la stœchiométrie des spinelles évoluent en fonction du temps, mais il parvient à montrer que la couche interne a une structure de type spinelle normal alors que la couche externe présente une structure de type spinelle inverse.

A partir de 1995, tous les résultats présentés dans le Tableau 2 peuvent être résumés par une couche interne de composition de type $(\text{Ni,Fe})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$ et une couche externe de type $(\text{Ni,Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Tableau 2 : Récapitulatif des études recensées dans la littérature sur la composition des couches d'oxydes formées sur des aciers inoxydables austénitiques en milieu aqueux à haute température.

Réf	Matériau	Conditions d'oxydation	Couche d'oxyde	Composition	Méthode d'analyse ³
Tap86	304	Milieu REP	Couche externe	NiFe ₂ O ₄	XPS, AES, MEB, RBS, NRA
		pH =10,3			
		P= 10,3MPa			
		T°=300°C	Couche interne	(Fe,Cr) ₂ O ₃	
		H ₂ = 18 cm ³ /kg ⁴			
		t = 5 à 576 h			
Kim95	316	Milieu REB ⁵	Couche externe	NiFe ₂ O ₄ , Fe ₃ O ₄ et Fe ₂ O ₃	MEB, MET, AES
		T°= 288°C	Couche interne	Fe _x Cr _{3-x} O ₄	
		H ₂ = 20 à 150 ppb			
		t = 340 h			
Lis87	304	Milieu REB	Couche externe	Ni _x Fe _{3-x} O ₄	MEB, AES
		pH = 10,3			
		P=12 MPa			
		T°= 279°C	Couche interne	FeCr ₂ O ₄ ou NiCr ₂ O ₄	
		H ₂ = 18 cm ³ /kg			
		t = 166 h			
DaC98	316L	Milieu REP	Couche externe	Ni _{0,75} Fe _{2,25} O ₄	SDL, DRX, MET, Raman
		T°= 350°C	Couche intermédiaire	Ni _{0,75} Fe _{2,25} O ₄ et Fe ₃ O ₄	
		H ₂ = 27 ppm	Couche interne	Cr ₂ O ₃ , FeCr ₂ O ₄ , Fe ₃ O ₄	
		t = 2000 h			
Zie02	304	pH = 6,7	Couche externe	(Ni _{0,2} Fe _{0,8})(Fe _{0,95} Cr _{0,05}) ₂ O ₄	MEB, XPS, DRX
		T°= 260°C			
		H ₂ = 45 cm ³ /kg	Couche interne	(Ni _{0,2} Fe _{0,8})(Fe _{0,3} Cr _{0,7}) ₂ O ₄	
		t = 1000 à 10000 h			
Ter05 Ter08	316	Milieu REP	Couche externe	Fe ₃ O ₄	AES, DRX, MEB, MET
		T°= 320°C			
		H ₂ = 1 à 45 cm ³ /kg	Couche interne	FeCr ₂ O ₄	
		t = 245 à 500 h			
Sou12	316L	Milieu REP	Couche externe	Fe ₃ O ₄	XPS, MET, GIXRD, Raman
		pH = 7,2			
		T°= 325°C	Couche interne	Fe _{1,5} Cr _{1,5} O ₄	
		P = 155 bars			
		t = 1 à 24 h			

³ XPS : Spectrométrie de Photoélectrons induits par rayons X ; AES : Spectrométrie d'Electrons Auger ; DRX : Diffraction des Rayons X ; GIXRD : Diffraction des Rayons X par Incidence rasante ; les autres méthodes d'analyses seront décrites plus précisément dans le chapitre 2.

⁴ Correspond au volume d'H₂ dans les conditions normales de température et de pression par kilogramme d'eau. L'unité cm³/kg est couramment utilisée dans le secteur du nucléaire. Dans les conditions nominales de fonctionnement d'un REP, la concentration en hydrogène est comprise entre 25 et 50 cm³/kg.

⁵ REB : Réacteur à Eau Bouillante

Plusieurs auteurs ont étudié l'évolution de la composition de l'alliage sous-jacent à l'oxyde. Des observations réalisées par Microscopie Electronique en Transmission (MET) ^[Ter05] ont révélé l'existence d'un enrichissement en nickel dans l'alliage sous-jacent à l'oxyde sur une profondeur pouvant aller jusqu'à 70 nm pour une durée d'oxydation de 500 h. Le pourcentage atomique en nickel dans ces zones est au moins deux fois plus grand (de l'ordre de 20 % atomique) que sa concentration dans la matrice. Terachi *et al.* retrouvent ce résultat en 2008 ^[Ter08] et Lozano-Perez *et al.* le confirment en 2009 et 2010 ^{[Loz09], [Loz10]} par deux autres techniques : Nano-SIMS et Sonde Atomique Tomographique (SAT). Lozano-Perez *et al.* ^[Loz10] expliquent la présence de cette zone enrichie en nickel ($\approx 1,5$ nm) par un mécanisme de diffusion du Ni de l'oxyde vers le substrat métallique. Kruska *et al.* ^{[Kru11], [Kru12]} ont analysé des échantillons écrouis après oxydation et ont noté un enrichissement en nickel en fond de fissure. Il semble d'accord avec l'hypothèse du mécanisme de diffusion inverse et ajoute que l'enrichissement en nickel pourrait servir de barrière de diffusion à l'oxygène et ainsi empêcher ou ralentir la croissance de l'oxyde ^[Kru12]. De plus, la présence d'ions $(\text{NiH})^{+1}$ de masse 59, observé en SAT, lui laisse supposer que de l'hydrogène pourrait être piégé dans la zone enrichie en nickel. Soulas ^[Sou12] observe également cette zone non oxydée et enrichie en nickel par EFTEM (MET en mode image filtrée, de l'anglais : Energy-Filtered Transmission Electron Microscopy) et EELS et explique ce phénomène par deux étapes successives : diffusion du nickel dans la couche interne aux tous premiers stades de l'oxydation puis une diffusion inverse qui repousserait le nickel dans l'alliage sous-jacent à l'oxyde. Perrin *et al.* ^[Per13] notent aussi cet enrichissement avec une concentration en nickel d'environ 20 % en masse (alors que la matrice contient 12 % en masse de cet élément) sur une profondeur d'environ 50 nm après 1000 h d'oxydation. Ils ajoutent que cet enrichissement semble être lié à la présence de défauts dans cette zone.

1.3. Bilan

Les travaux précédents, présentés dans les paragraphes 1.1 et 1.2., permettent d'établir un schéma général de la couche d'oxyde formée sur les aciers inoxydables austénitiques en milieu primaire des REP. Cette description est proposée sur la Figure 5 et peut être divisée en 3 parties :

- une couche externe composée de cristallites riches en fer,
- une couche interne continue et enrichie en chrome,
- un enrichissement en nickel dans l'alliage sous-jacent.

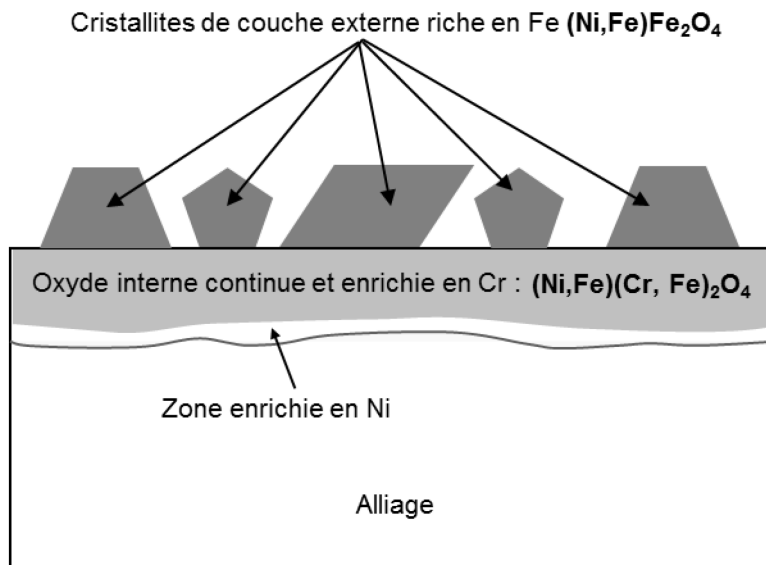


Figure 5 : Schéma représentatif de la nature, la structure et la morphologie des couches d'oxydes formées à la surface d'un acier inoxydable exposé en milieu primaire, d'après les résultats de la littérature.

2. Mécanismes de formation des couches d'oxyde

2.1. Mécanisme de formation de la couche externe

Lister ^[Lis87] a étudié le mécanisme de corrosion des aciers inoxydables de type 304 en milieu lithié à haute température. Dans cette étude, les échantillons ont été exposés à un milieu saturé puis insaturé en cations métalliques et vice-versa. Ces séquences de corrosion ont permis de montrer que la quantité de cations relâchés dans le milieu pouvait jouer un rôle sur la morphologie de l'oxyde formé. En effet, après une séquence de corrosion en milieu saturé en cations, une couche externe a été observée alors qu'aucune cristallite n'a été visualisée dans le cas d'une exposition en milieu insaturé. Les échantillons exposés à deux séquences de corrosion (saturé puis insaturé ou l'inverse) ne présentent pas de couche externe. Dans le premier cas, les cristallites ont été dissoutes alors que dans le deuxième cas aucune couche externe ne s'est formée. Ces expériences ont mis en évidence que la couche externe ne constitue pas une barrière contre la corrosion puisque la quantité totale de produit de corrosion ne dépend pas de la présence des cristallites de la couche externe. Ces observations montrent que la formation de la couche externe est liée à la saturation du milieu et qu'il y a concurrence entre la dissolution et la précipitation des cristallites. Le fait que la couche interne, une fois formée, empêche la formation de la couche externe, laisse penser que les cristallites se forment par diffusion des cations à travers la couche interne bien qu'aucun mécanisme de formation de la couche externe par diffusion cationique n'ait été formalisé.

A partir de ces observations, Lister propose un modèle dans lequel la quantité de cations relâchés dans le milieu est déterminée par la différence entre la quantité totale de cations sortant de la couche interne et la précipitation des cristallites. Dans cette étude, un lien est établi entre le relâchement des cations, les paramètres expérimentaux (gradients de température, gradients de concentrations,...) et la formation des cristallites. Cependant, ce

modèle ne permet pas de conclure quant aux paramètres pouvant influencer la croissance de la couche interne protectrice.

En complément de ces résultats, Perrin *et al.* ^[Per13] ont réalisé des expériences de corrosion en milieu primaire sur un acier 316L en effectuant des essais en double séquence. Au cours de la première séquence, le milieu est rapidement saturé en cations. Les échantillons sont ensuite introduits au cours de la seconde séquence dans un milieu exempt de cations métalliques. Les auteurs observent dans un premier temps une dissolution des cristallites formant la couche externe, puis dans un deuxième temps, la formation d'une nouvelle couche externe (directement sur la couche interne) mais dont la morphologie (quantité de cristallites formées) apparaît très différente de la couche formée pendant la première séquence. Ces résultats, en accord avec ceux de Lister, confirment que les cristallites se forment par un mécanisme alliant dissolution et précipitation. De plus, ces observations permettent d'ajouter que la germination et la croissance de la couche externe dépendent du substrat sur laquelle elle se forme (alliage ou oxyde).

Ces auteurs s'accordent à dire que la couche externe croît par un mécanisme de diffusion cationique (en accord avec les résultats de Terachi ^[Ter08] et Lozano-Perez ^[Loz09]) et que la saturation du milieu en cations joue un rôle sur la dissolution et la précipitation des cristallites.

Soulas ^[Sou12] étudie la formation de cette couche par MET aux premiers stades d'oxydation et l'évolution de sa composition. Ses observations montrent que la couche externe formée dès le début de l'oxydation est composée de cristallites riches en Fe avec un rapport Cr/Fe = 0,15 (Figure 6 – étape 2). Ce rapport Cr/Fe diminue jusqu'à obtention d'une couche externe de type Fe₃O₄ (Figure 6 – étape 4) entre 2 et 10 minutes d'oxydation. Aucune évolution n'a été notée entre 10 minutes et 24h d'oxydation.

Dans la deuxième partie de ce paragraphe, nous nous intéresserons à la formation de la couche interne.

2.2. Mécanisme de croissance de la couche interne

2.2.1. Mécanisme de croissance aux temps courts

Soulas ^[Sou12] s'est intéressé aux premiers stades d'oxydation des alliages à base fer de type 316L en milieu primaire REP. Les échantillons ont été exposés au milieu primaire dans une boucle de corrosion en titane afin d'éviter les phénomènes de re-déposition. Après avoir caractérisé les couches d'oxydes formées sur ces alliages par différentes techniques macroscopiques et microscopiques (MEB, XPS, GIXRD, Raman, MET), il a proposé un mécanisme de croissance des couches d'oxydes aux temps courts (jusqu'à 10 minutes).

Dès les premiers instants d'oxydation, la formation d'une couche duplex est observée (Figure 6 – étape 2).

La description du mécanisme de formation de la couche interne semble un peu plus complexe et peut être découpée en 2 étapes :

- le passage d'un état amorphe à un état nanocristallin régi par la teneur en chrome,
- le passage de l'état nanocristallin à monocristallin dirigé par la réduction de l'énergie d'interface.

Le film d'oxyde natif est amorphe et contient du Cr ($\text{Cr/Fe} = 0,38$) (Figure 6 – étape 1). Son épaisseur est évaluée à environ 2 nm. Dès les premiers instants d'oxydation, la couche d'oxyde interne s'enrichit en Cr jusqu'à atteindre un ratio Cr/Fe égal à 1 à une durée d'oxydation comprise entre 2 et 10 minutes (Figure 6 – étape 2 à 6). Après deux minutes d'oxydation, la couche interne amorphe commence peu à peu à se cristalliser partiellement sous forme de nanograins (Figure 6 – étape 3). Entre 2 et 10 minutes, de nombreuses étapes successives vont permettre d'aboutir à une couche d'oxyde interne monocristalline en épitaxie avec le substrat :

- disparition complète de l'oxyde amorphe au profit d'une couche d'oxyde totalement cristallisée sous forme de nanograins (Figure 6 – étape 4),
- croissance des grains en épitaxie avec le métal parallèlement à l'interface par réduction de l'énergie d'interface (Figure 6 – étape 5) jusqu'à formation d'un monocristal (Figure 6 – étape 6),
- croissance du monocristal perpendiculairement à l'interface jusqu'à l'obtention d'une couche d'oxyde interne unique en relation d'épitaxie avec le substrat (Figure 6 – étape 6).

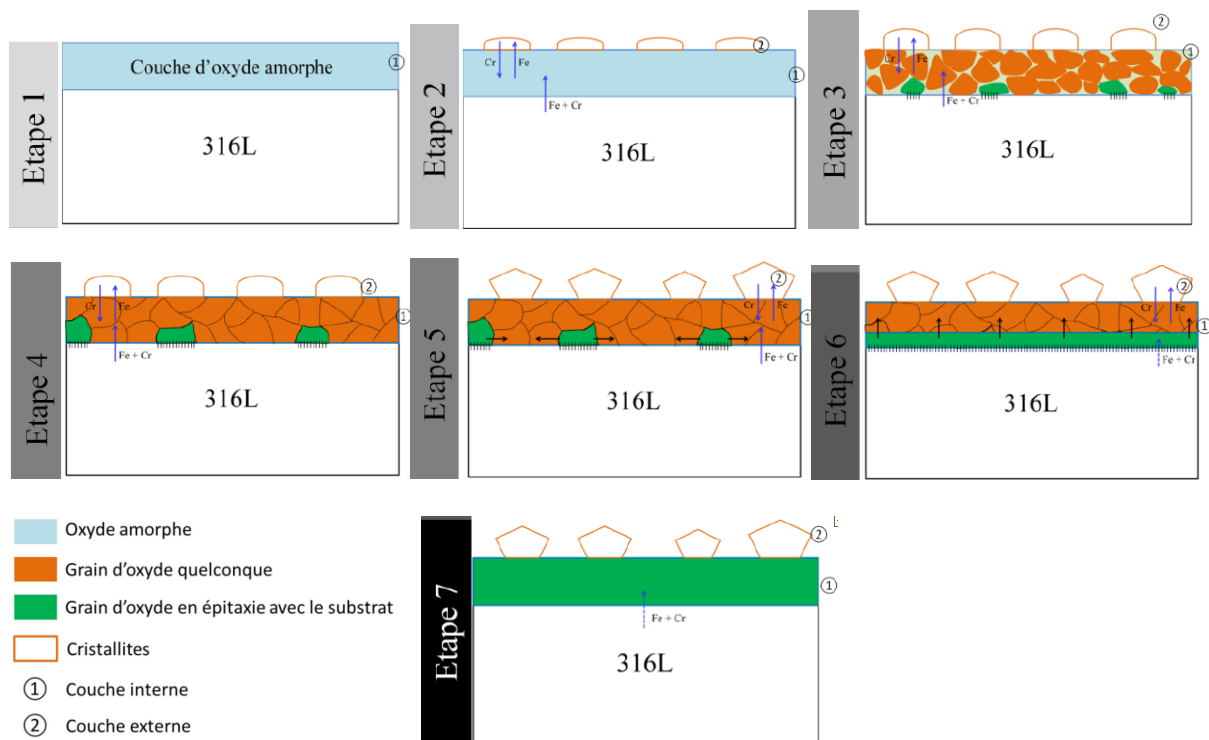


Figure 6 : Processus de cristallisation de la couche interne formée sur un acier de type 316L exposé en milieu primaire à 325°C aux temps courts d'après les travaux de Soulas ^[Sou12].

Soulas a ainsi montré que le film d'oxyde duplex s'établissait dès les premiers moments d'oxydation et qu'il y avait peu d'évolution entre 10 minutes et 24 heures.

2.2.2. Mécanisme de croissance aux temps longs

Terachi *et al.* [Ter08] émettent l'hypothèse que la couche interne se forme par diffusion anionique en observant que l'interface entre la couche interne et la couche externe est lisse et similaire à l'interface initiale. Perrin *et al.* [Per13] décrivent un peu plus précisément le mécanisme de croissance de la couche interne formée sur les aciers inoxydables austénitiques en milieu primaire en utilisant la méthode de traçage isotopique présenté par Basu *et al.* [Bas87] et reprise par Chevalier *et al.* [Che03]. Dans cette étude, les échantillons ont été pré-oxydés 620 h en milieu primaire. Dans un deuxième temps, les échantillons ont été exposés à un milieu primaire dans lequel l'oxygène de l'eau a été substitué à 25% par de l'oxygène 18. La durée de cette seconde séquence a été fixée à 17 h pour étudier le coefficient de diffusion de l'oxygène et à 404 h pour l'étude du mécanisme de croissance. L'étude par SIMS du profil de l'oxygène 18 après la deuxième séquence longue a permis de conclure à une croissance de la couche interne par diffusion anionique aux joints de grains de l'oxyde. La valeur du coefficient de diffusion de l'oxygène aux joints de grains obtenue après analyse de l'échantillon ayant subi une deuxième séquence courte a été estimée à $3 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Ces travaux décrivent de façon générale le mécanisme de formation de la couche interne sans pour autant définir les différentes phases de ce processus.

Comme cela a été présenté dans le paragraphe 1.2 de ce chapitre, Kruska [Kru11] a noté un enrichissement en hydrogène dans l'alliage sous-jacent à l'oxyde pouvant témoigner de l'absorption de cet élément par l'alliage durant son exposition au milieu primaire. Cette proposition est basée sur l'hypothèse que l'hydrogène observé provient de l'échantillon et non de la présence résiduelle de cet élément dans la chambre d'analyse. Toutefois, l'absorption éventuelle d'hydrogène par les aciers inoxydables durant leur corrosion en milieu primaire n'a, à ce jour, pas fait l'objet d'études spécifiques. De plus, pour le moment, aucune étude ne s'est intéressée à l'espèce diffusante responsable de la croissance de la couche interne sur un acier inoxydable austénitique de type 316 L en milieu primaire REP. Le phénomène d'absorption d'hydrogène et l'étude de l'espèce diffusante ont en revanche été étudiés dans le cas de l'exposition d'autres alliages inoxydables austénitiques en milieu primaire : les alliages à base nickel. Le prochain paragraphe est donc consacré à ces études.

Jambon *et al.* [Jam11], [Jam13] ont étudié l'absorption d'hydrogène dans l'alliage 600 exposé en milieu primaire en marquant isotopiquement l'oxygène et l'hydrogène, par de l'oxygène 18 et du deutérium.

Une première étude [Jam11] consistait à déterminer si l'hydrogène absorbé dans l'alliage provenait de l'eau, de la surpression d'hydrogène ou des deux à la fois. Pour cela, deux types d'essais ont été réalisés :

- un dans lequel l'eau du milieu primaire est remplacée par de l'eau deutérée (D_2O) et la surpression est imposée par de l'hydrogène (H_2),

- un dans lequel la suppression est assurée par du deutérium (D_2), dans un milieu primaire classique (H_2O).

L'analyse SIMS des échantillons après essai a révélé la présence de deutérium dans le matériau pour l'essai en milieu primaire D_2O/H_2 alors qu'il n'y en avait pas ou peu dans le cas de l'essai en milieu primaire H_2O/D_2 (voir Figure 7). Ces résultats ont permis de conclure que la prise d'hydrogène pendant la corrosion des échantillons était liée à la réduction des molécules d'eau.

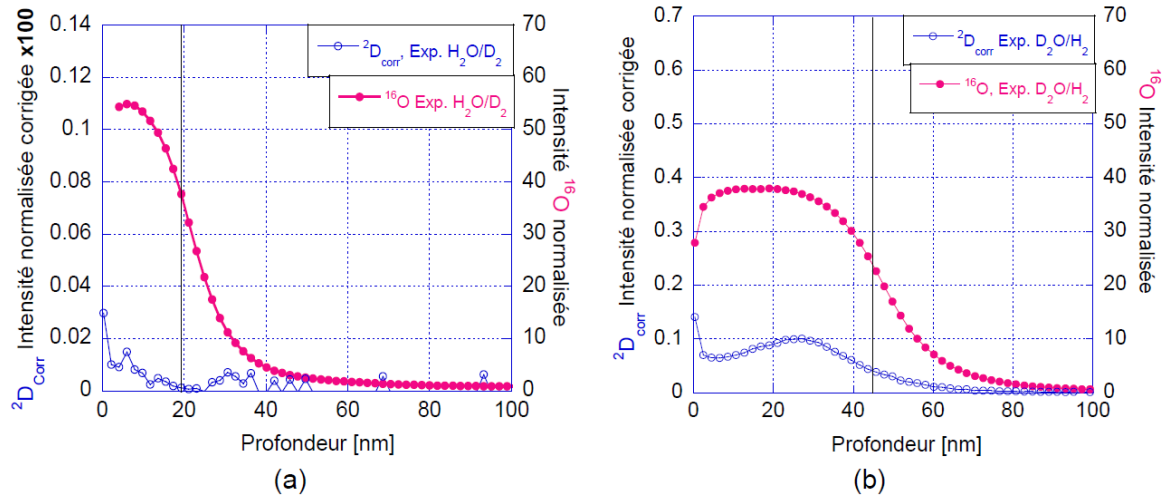


Figure 7 : Intensités corrigées des signaux du deutérium dans la couche d'oxyde formé en milieu primaire à 325°C sur un alliage 600 : échantillons exposés en milieu H_2O/D_2 (a) ; échantillon exposé en milieu D_2O/H_2 (b) d'après [Jam12].

Afin de déterminer le coefficient de diffusion de l'hydrogène ainsi que celui de l'oxygène au sein de la couche d'oxyde des essais en double séquence ont été réalisés dans une seconde étude [Jam13]. Les échantillons ont été pré-oxydés 516 h en milieu primaire classique (H_2O/H_2) puis ont été exposés à une deuxième séquence de 9 h en milieu primaire dans lequel l'eau a été substituée par $H_2^{18}O$ ou par D_2O . Les résultats obtenus par SIMS (voir Figure 8) montrent que les profils de ^{18}O et de D sont similaires. En effet, les coefficients de diffusion obtenus : $D_{^{18}O} = 4,6 \pm 0,9 \times 10^{-17} \text{ cm}^2.s^{-1}$ et $D_{D_2} = 5,2 \pm 1,2 \times 10^{-17} \text{ cm}^2.s^{-1}$ sont très proches.

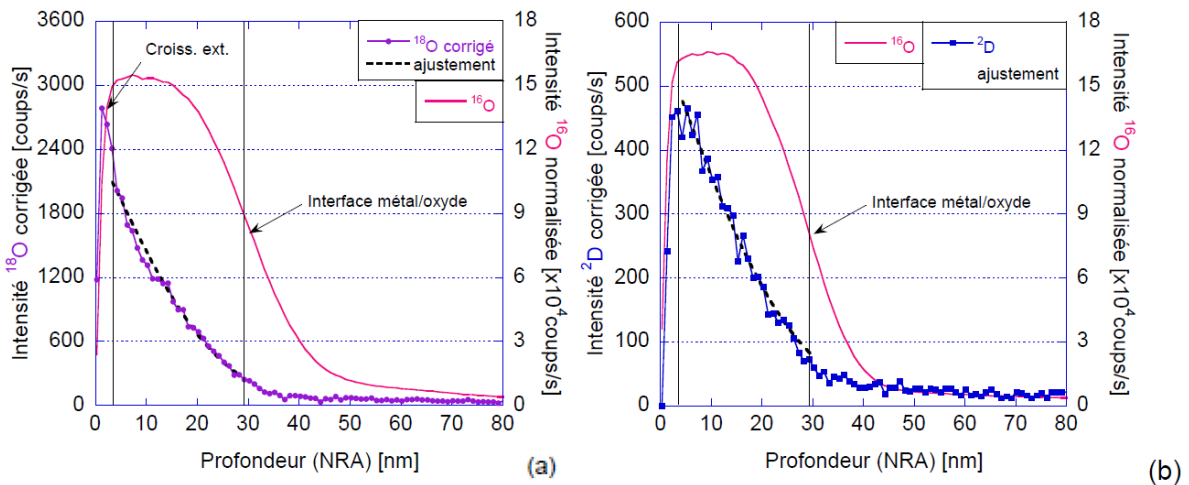


Figure 8 : Profils SIMS corrigés et ajustement des coefficients de diffusion des traceurs isotopiques au travers de la couche d'oxyde en fonction de la profondeur : échantillon exposé à la deuxième séquence en $H_2^{18}O$ (a) et en D_2O (b).

Jambon *et al.* ^{[Jam12], [Jam13]} utilisent ce résultat pour émettre l'hypothèse que le transport de l'hydrogène et de l'oxygène au travers de la couche d'oxyde se fait à travers la diffusion d'un ion hydroxyde via les joints de grains de l'oxyde.

Le couplage des deux études présentées dans ce paragraphe a permis d'aboutir à l'écriture d'un mécanisme impliquant le transport de l'hydrogène et de l'oxygène par un ion hydroxyde permet de rendre compte du lien qui existe entre l'absorption d'hydrogène et la cinétique d'oxydation.

2.3. Bilan sur les mécanismes de formation des couches d'oxydes

Cette revue des différents mécanismes de corrosion des alliages inoxydables en milieu primaire a permis de mettre en avant deux processus régissant la croissance de la couche duplex. La couche externe est formée par un mécanisme de précipitation des cations dissous dans le milieu, provenant d'un processus de diffusion au sein de la couche interne. La couche interne est formée par diffusion anionique aux joints de grains de l'oxyde. De plus, il est possible que l'espèce diffusante responsable de la croissance de la couche interne soit un ion hydroxyde. Ce mécanisme basé sur la diffusion d'ions hydroxydes pourrait engendrer l'absorption d'hydrogène dans l'alliage évoquée par Kruska *et al.* ^[Kru11] dans le cas des aciers inoxydables et mise en évidence par Jambon ^[Jam12] pour les alliages à base nickel.

3. Paramètres ayant un effet sur l'oxydation des aciers inoxydables en milieu primaire

3.1. Effet de l'état de surface

De nombreux auteurs ont noté une influence de l'état de surface des aciers inoxydables austénitiques sur leur oxydation dans l'eau à haute température. Warzee *et al.* ^{[War63] [War64] [War65]} ont mené une étude consistant à exposer des échantillons ayant des états de surface différents dus à des finitions différentes (poli, fraisé, rectifié,...) pendant des durées de 300, 1000 et 2000 h. Les essais ont été répétés plusieurs fois afin d'obtenir une moyenne permettant d'étudier statistiquement la répétabilité des résultats obtenus. Ces derniers sont résumés par les courbes présentées dans la Figure 9 et montrent que l'échantillon poli électrolytiquement se corrode beaucoup moins que les échantillons polis, fraisés et rectifiés. Il est cependant difficile de différencier l'échantillon poli 600, fraisé voire même rectifié car les points sont très proches et aucune incertitude n'est présentée.

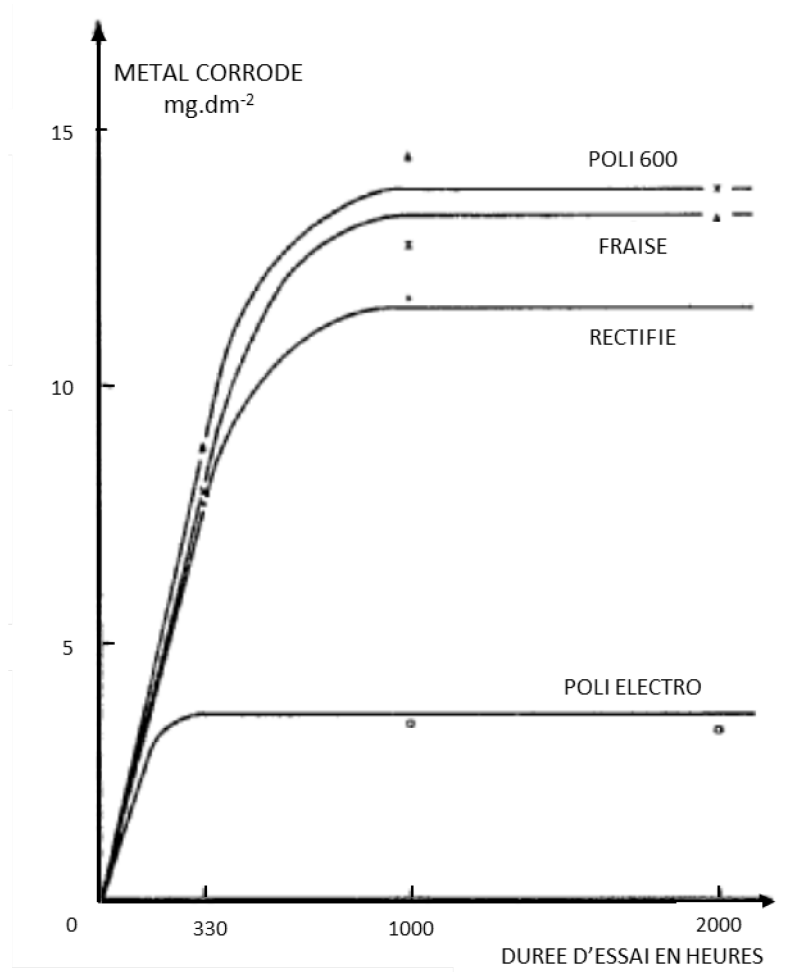


Figure 9 : Cinétiques de corrosion obtenues sur un acier inoxydable dans l'eau à 300°C pour différentes finitions de surface [War63].

Cette étude a été reproduite sur le même matériau mais exposé cette fois-ci à de la vapeur d'eau à 400°C [War64]. L'effet de l'électro-polissage sur la corrosion s'est révélé bénéfique en milieu aqueux alors qu'il est néfaste dans le cas de la vapeur d'eau à 400°C. Ces résultats montrent qu'il y a un effet de l'écaillage de surface et qu'il est difficile de comparer son influence en comparant des résultats obtenus dans des milieux différents. Dans cette étude, la vitesse de corrosion est mesurée par la quantité d'hydrogène dégagée. Cependant, il peut être remarqué que ces études ne prennent pas en compte la possibilité que l'hydrogène peut être piégé dans le métal et que les observations faites ici ne permettent pas de différencier les effets de l'état de surface sur la couche interne et sur la couche externe. De même, Tapping *et al.* [Tap86] ont constaté une évolution de la densité des cristallites et de l'épaisseur totale d'oxyde en fonction de l'état de surface de l'échantillon mais ne fait aucune remarque concernant la couche interne. Stellwag [Ste98] a noté une diminution du nombre de cristallites sur les échantillons ayant subi un polissage électrolytique. Il ajoute que l'épaisseur d'oxyde peut varier entre 200 et 1500 nm en fonction de l'état de surface initial de l'échantillon sans préciser s'il s'agit de l'épaisseur totale d'oxyde ou non.

Toutes ces observations témoignent du fait que l'écaillage et/ou la rugosité de surface jouent un rôle sur la formation de la couche externe. Cependant, ces résultats ne permettent pas de conclure quant à l'effet de l'état de surface sur la couche interne.

Des études plus récentes [Cis12], [Gho13] ont au contraire montré que l'augmentation de l'écrouissage de surface engendrait une diminution de l'épaisseur d'oxyde. En effet, Cissé *et al.* [Cis12] ont comparé un échantillon de 304L poli miroir et un échantillon rectifié exposé en milieu aqueux à 340°C pendant 500 h et ont observé un oxyde plus fin sur l'échantillon rectifié. La surface des échantillons présentait une zone recristallisée plus importante dans le cas des échantillons ayant une forte rugosité. L'auteur conclut que l'augmentation de la taille de la zone recristallisée a engendré un plus grand nombre de joints de grains favorisant l'apport de chrome dans la couche interne et l'effet protecteur de cette couche. Ghosh [Gho13] a lui aussi observé une diminution de l'épaisseur d'oxyde formé sur un acier 304L exposé dans l'eau à 300°C pendant 360 h ainsi qu'une augmentation de la teneur en Cr avec l'écrouissage. Il attribue la différence de comportement entre deux échantillons ayant des finitions différentes à l'apparition de martensite et de grains plus petits en surface lors de l'écrouissage.

D'après ces résultats, deux traitements identiques (par exemple la rectification) peuvent avoir un effet bénéfique ou néfaste dans certains cas. Ils montrent ainsi que les effets de microstructure de surface sont complexes et restent encore mal compris.

3.2. Teneur en Cr

Terachi [Ter08] a étudié l'effet de la teneur en Cr dans l'alliage sur l'oxydation des aciers en milieu primaire. Pour cela, il fait varier la teneur en Cr entre 5 et 20 % massiques. Ces auteurs constatent que l'augmentation de la teneur en Cr dans l'alliage induit une augmentation de celle-ci dans la couche interne comme le montre la Figure 10 indiquant la composition de la couche interne après 380 h d'exposition en milieu primaire à 320°C.

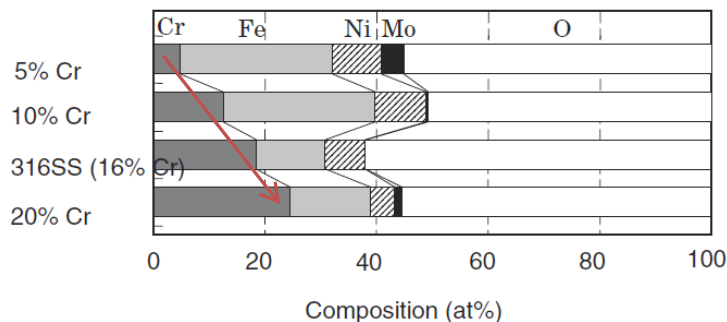


Figure 10 : Composition chimique de la couche interne formée sur des aciers inoxydables contenant entre 5 et 20 % massiques de Cr après immersion en milieu primaire pendant 380 h à 320°C [Ter08].

L'étude des couches d'oxydes formées sur ces aciers contenant entre 5 et 20 % massiques de Cr a permis de montrer que la teneur en Cr dans l'alliage et dans l'oxyde jouait un rôle sur :

- l'épaisseur totale d'oxyde formé (voir Figure 11-a) qui diminue avec l'augmentation de la teneur en Cr,
- la cinétique globale d'oxydation (voir Figure 11-b) qui est ralentie lorsque la composition en Cr dans l'oxyde augmente,
- la densité des cristallites de la couche externe (voir Figure 12) qui diminue avec les plus fortes concentrations en Cr.

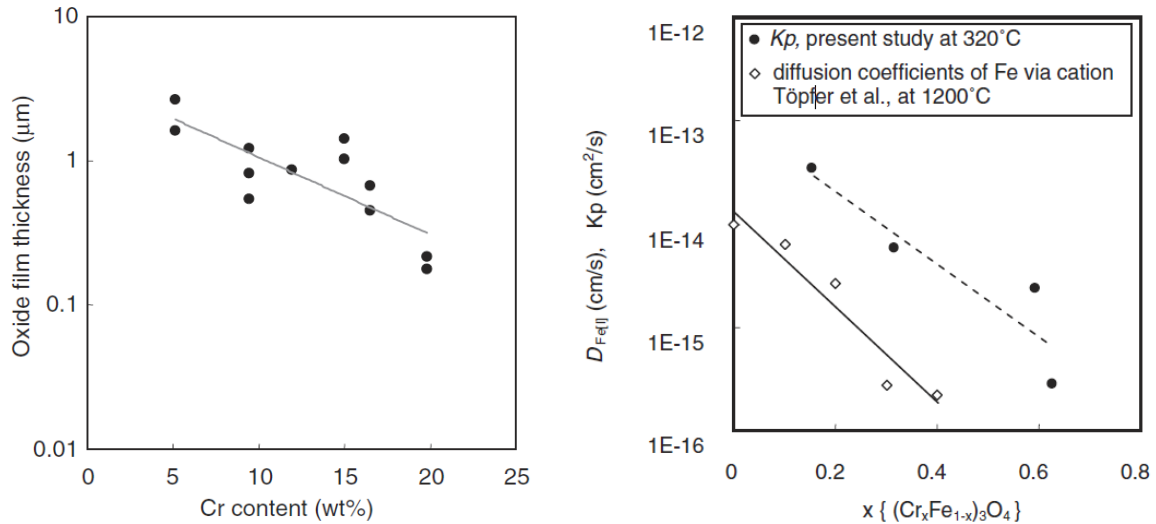


Figure 11 : (a) Effet de la teneur en Cr de l'alliage sur l'épaisseur du film d'oxyde formé après exposition en milieu primaire pendant 380 h à 320°C, (b) Effet de la teneur en Cr dans l'oxyde sur le coefficient de diffusion du Fe (à 1200°C) et sur la constante de vitesse parabolique (k_p) à 320°C [Ter08].

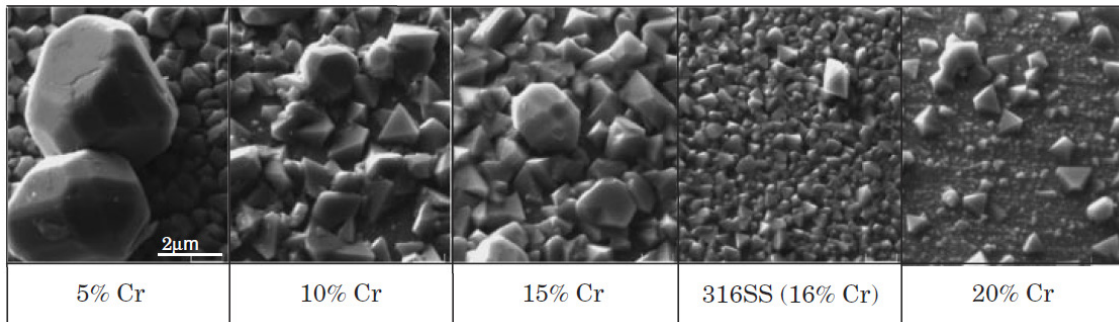


Figure 12 : Images MEB de la surface des échantillons après 380 h d'exposition en milieu primaire à 320°C [Ter08].

Ces résultats sont en accord avec le rôle du Cr sur la passivation. En effet, l'ajout de Cr permet la formation d'une couche d'oxyde plus riche en Cr, plus compacte et plus protectrice qui ralentira les processus de diffusion. Cette étude a permis de démontrer l'effet du Cr sur la diffusion cationique gouvernant la formation des cristallites de la couche externe. Cependant, aucun détail n'a été donné concernant l'effet du Cr sur la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde interne et sur l'épaisseur de la couche interne.

3.3. Orientation des grains

Soulas [Sou12] a étudié l'effet de l'orientation cristallographique des grains sur l'oxydation de l'acier 316L en milieu primaire. Lors de ses travaux sur les premiers stades de l'oxydation des aciers inoxydables austénitiques, deux orientations cristallines ont été étudiées : [111] et [110]. Les analyses ont montré que l'orientation des grains de l'alliage n'avait pas d'effet sur la stœchiométrie et la structure de l'oxyde formé. Cependant, des différences d'épaisseur sur la couche interne et sur la couche externe ont été observées.

Concernant la couche interne, Soulas [Sou12] propose que la différence soit due à l'énergie à apporter afin d'obtenir un oxyde continu en relation d'épitaxie avec le métal sous-jacent. En effet, l'énergie d'interface entre un grain d'oxyde et un grain de métal orienté suivant la

direction [111] est inférieure à celle d'un grain orienté [110]. La croissance latérale des nano-grains d'oxyde (Figure 6 – étape 5) étant proportionnelle à l'énergie d'interface, elle sera favorisée sur les grains [111]. Le film continu d'oxyde sera ainsi formé plus rapidement sur un grain d'orientation [111]. L'orientation cristallographique n'aura ensuite aucune influence puisque l'oxyde aura une croissance perpendiculaire jusqu'à obtention d'un monocristal (Figure 6 – étape 6). Une fois le monocristal établi, la croissance de l'oxyde est quasiment nulle.

La croissance plus importante de la couche externe sur les grains [110] s'explique par un temps de cristallisation de la couche interne plus lent permettant un apport de cations vers la couche externe plus important. Jusqu'à l'obtention d'une couche d'oxyde continue en hétéroépitaxie avec le substrat, la croissance des cristallites sur les grains d'orientation [110] sera favorisée par le retard de cristallisation de la couche interne.

Cette étude montre que la structure cristalline des grains sous-jacents a une forte influence sur la cinétique de croissance des oxydes dans les premiers stades d'oxydation.

3.4. Bilan : paramètres ayant une influence sur l'oxydation des aciers inoxydables en milieu primaire

Le paragraphe 3 a permis de voir l'influence des différents paramètres liés à l'alliage pouvant affecter la cinétique de croissance, la morphologie et l'épaisseur de la couche d'oxyde formé. En effet, il a été montré que la teneur en Cr de l'alliage, l'orientation des grains et l'état de surface pouvait jouer un rôle sur les propriétés de l'oxyde formé. D'après les observations présentées ici, les effets de l'état de surface semblent encore assez mal compris. En effet, le paramètre « état de surface » est l'addition de plusieurs caractéristiques telles que la rugosité, l'écrouissage et les autres défauts (liés à l'implantation par exemple) qui peuvent influencer de manière différente sur l'oxydation.

4. Effets d'irradiation sur les aciers inoxydables austénitiques

De façon générale, le vieillissement d'un matériau par irradiation va entraîner la création de plusieurs types de défauts microstructuraux ^[Lem04]. Ces défauts peuvent être distingués par leur mécanisme de formation :

- réaction nucléaire,
- interaction élastique,
- interaction inélastique.

En effet les réactions nucléaires peuvent engendrer des transmutations (modification du noyau de l'élément) et la formation de gaz alors que les interactions élastiques vont aboutir à la création de défauts ponctuels et les interactions de type inélastiques joueront un rôle sur la diffusion des éléments métalliques par échauffement γ . En conclusion, l'irradiation est susceptible de modifier les propriétés microstructurales de l'alliage ce qui peut entraîner des

changements de certaines propriétés mécaniques ou de certains processus d'oxydation. Dans cette partie, seuls les effets de l'irradiation sur la microstructure et l'oxydation seront traités.

4.1. Microstructure

4.1.1. Défauts créés

Les interactions élastiques se produisant lorsqu'un matériau est soumis à un flux de particules conduisent à la création de défauts ponctuels : des lacunes et des interstitiels [Pok04]. L'agglomération, la recombinaison ou encore l'annihilation de ces défauts engendrent des modifications structurales telles que :

- la formation de cavités : agglomérations de lacunes,
- la formation de bulles de gaz : accumulation de lacunes et d'atomes d'hélium provenant des réactions nucléaires entre les neutrons et les atomes du matériau,
- la formation de « black dots » : amas de défauts ponctuels de petites dimensions (2-3 nm),
- la formation de boucles de dislocations : amas bidimensionnel de lacunes ou d'interstitiels,
- la formation de fautes d'empilement dans les boucles d'interstitiels plus communément appelées boucles fautées de Frank,
- l'élimination des défauts pré-existants.

Ces agglomérats de défauts étant visibles par Microscopie Electronique en Transmission (MET), de nombreux auteurs [Edw03a], [Edw03b], [Eti08], [Fuk98], [Fuk06], [Gan01], [Jia07], [Pok04], [Lem14] se sont intéressés à la caractérisation des défauts créés dans un acier inoxydable par irradiation. La Figure 13 montre les différents types d'évolutions microstructurales observés après irradiation. Il est aujourd'hui admis que les black dots sont en fait de petites boucles de Frank [Edw03a], [Pok04].

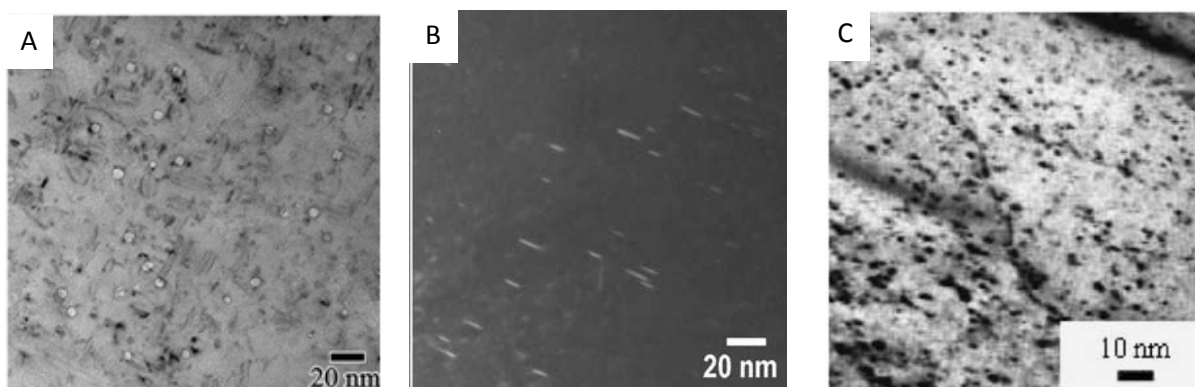


Figure 13 : Image MET montrant les défauts microstructuraux créés par irradiation d'un acier inoxydable A) cavités ou bulle de gaz – 304°C [Edw03b] B) boucles de dislocations – 360°C [Gan01] C) black dots – 330°C [Pok04].

La plupart des auteurs s'accordent à dire qu'ils observent des boucles de dislocations et des cavités quel que soit le type d'irradiation effectué (proton, neutron) [Edw03a], [Edw03b], [Eti08], [Fuk98], [Fuk06], [Gan97], [Gan01], [Jia07], [Pok04], [Lem14].

Etienne *et al.* ^[Eti08] confirment que le même type de défauts est observé sur une vis provenant des composants internes de la cuve d'un réacteur après 17 ans en service. Cette étude prouve que les défauts créés lors de l'irradiation en réacteur peuvent être simulés par des irradiations aux protons. Des travaux ont été dédiés à la comparaison entre l'irradiation aux neutrons et aux protons. En effet, Gan et Was ^{[Gan01], [Was02]} se sont intéressés aux différences entre les irradiations réalisés avec des neutrons et avec des protons afin de vérifier que les irradiations aux protons peuvent rendre compte des irradiations aux neutrons des réacteurs. Les résultats obtenus montrent une tendance identique en termes de ségrégation, de taille et de densité de défauts créés pour les deux types d'irradiation (neutron et proton). La Figure 14 montre que quelques différences entre les irradiations neutrons et protons concernant la distribution des boucles de dislocations apparaissent lorsque la dose augmente.

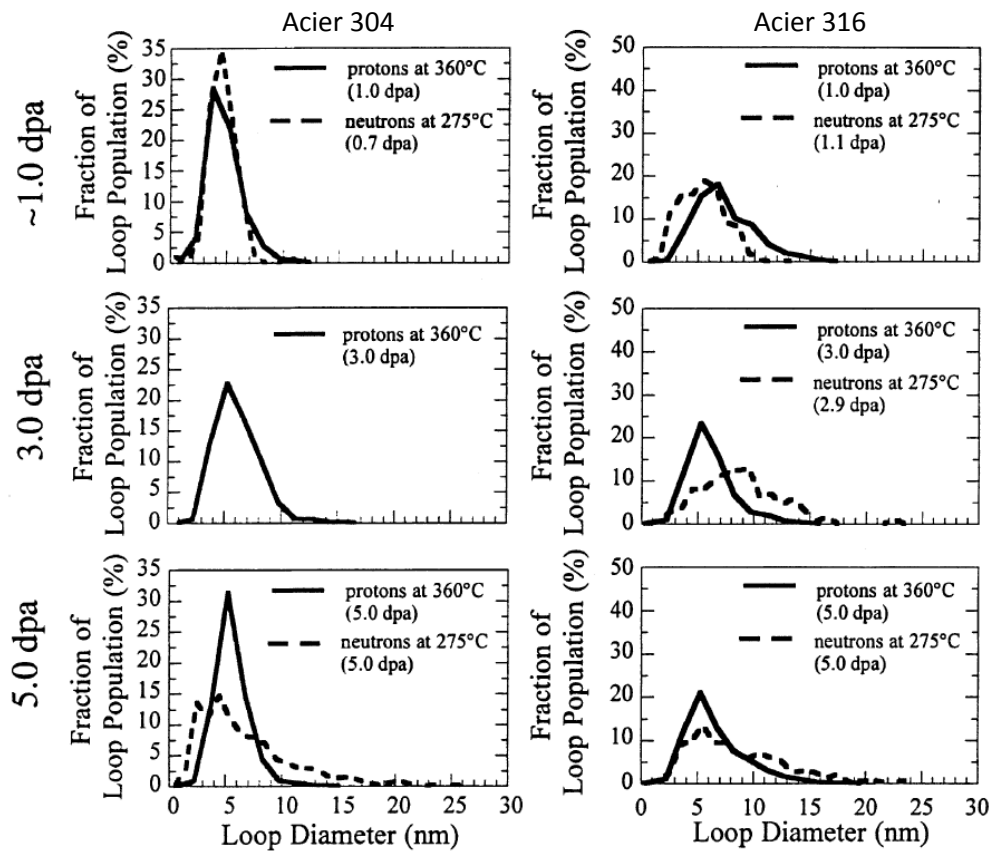


Figure 14 : Comparaison de la distribution des boucles de dislocations sur des échantillons d'aciers inoxydables irradiés jusqu'à 5 déplacements par atome (dpa) (acier 304 à gauche et 316 à droite).

Ces études indiquent qu'une irradiation aux protons peut simuler (même si certaines différences existent concernant la distribution ou la taille des défauts) les défauts créés par une irradiation aux neutrons.

Cette synthèse concernant les effets de l'irradiation sur l'alliage a permis de faire un bilan des défauts pouvant être créés par implantation. Le paragraphe suivant sera consacré aux effets de la diffusion de certains de ces défauts.

4.1.2. Ségrégation et précipitation

La diffusion des défauts ponctuels (lacunes et interstitiels) peut conduire à des phénomènes de ségrégation induite par irradiation (RIS de l'anglais : Radiation-Induced Segregation). La diffusion des défauts ponctuels créés lors de l'irradiation pourra entraîner certains éléments d'alliage vers des puits de défauts ponctuels (dislocations, joints de grains, surface). Ainsi, des ségrégations pourront être observées dans les puits où les défauts se seront annihilés.

Deux mécanismes sont proposés [Reh83], [Bru99] pour expliquer les interactions défaut/soluté jouant un rôle dans la RIS :

- L'effet kirkendall inverse : mécanisme lacunaire (Figure 15 – à gauche),
- Le mécanisme d'association d'interstitiel (Figure 15 – à droite).

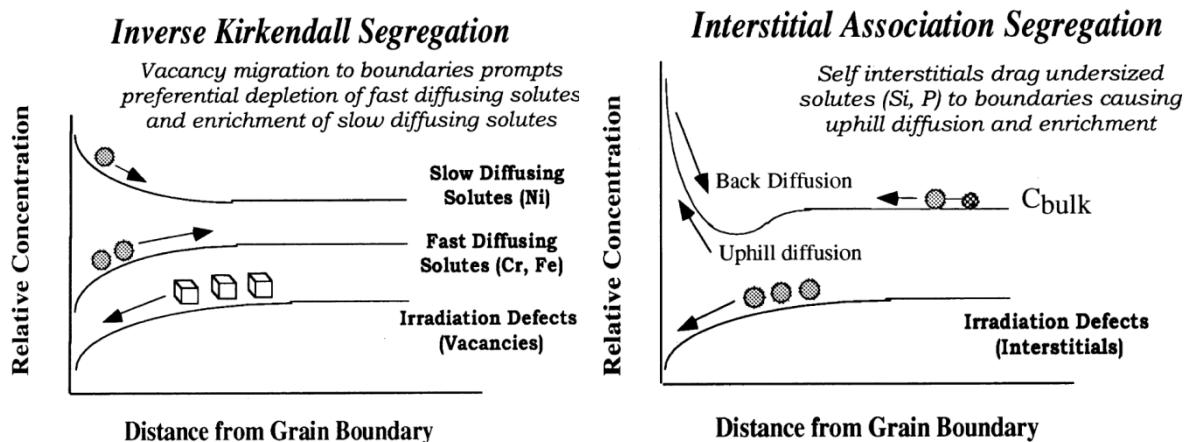


Figure 15 : Représentations schématiques montrant les flux de défauts et d'éléments d'alliages pour deux mécanismes de RIS différents [Bru99].

Dans le cas d'un mécanisme de type lacunaire, les éléments qui diffusent plus lentement induisent un enrichissement aux joints de grains alors que les éléments qui diffusent rapidement engendrent un appauvrissement. Pour le mécanisme d'association mettant en jeu des interstitiels, ce sont les interactions entre un petit atome de soluté (Si, P) et un interstitiel qui provoquent des phénomènes de RIS.

Ces phénomènes ont été observés par plusieurs auteurs [Edw03b], [Fuk98], [Fuk06], [Jia07], [Bru99] qui ont noté, comme le montre la Figure 16, un enrichissement en nickel ainsi qu'un appauvrissement en chrome aux joints de grains de l'alliage. Certains d'entre eux, observent un enrichissement en silicium [Edw03b], [Fuk06], [Bru99] et un appauvrissement en fer [Edw03b] ou en molybdène [Fuk06]. Etienne *et al.* [Eti08] ont observé des agrégats enrichis en nickel et silicium dans des échantillons ayant subi 17 ans de service en réacteur.

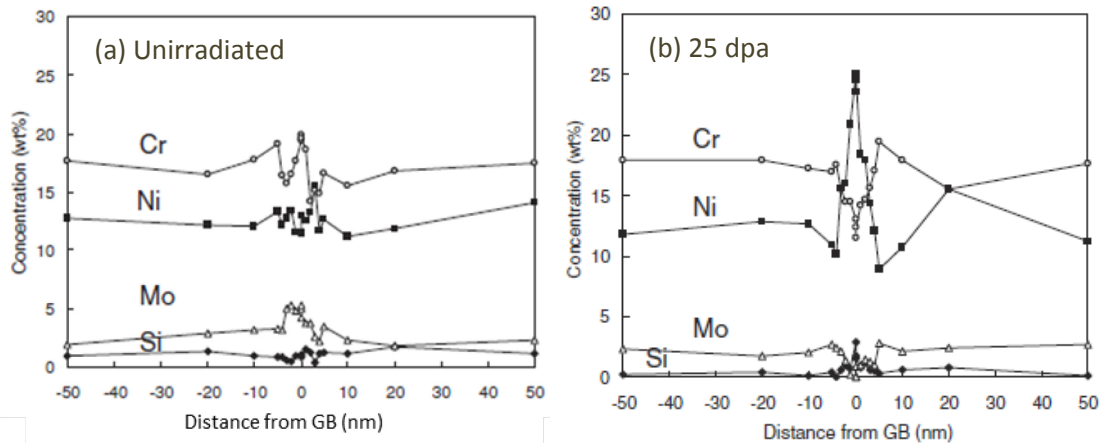


Figure 16 : Profil de composition mesuré par MET près d'un joint de grain sur un acier inoxydable a) non irradié b) irradié en condition REP ^[Fuk06].

La plupart des auteurs observent le même type de modifications structurales dans le cas des aciers inoxydables sous irradiation. Cependant, il est important de noter qu'il existe des différences en termes de densité de défauts. Les différents paramètres pouvant influencer ces évolutions seront traités dans le paragraphe suivant.

4.2. Paramètres influençant sur les défauts créés par irradiation

4.2.1. Température

Les mécanismes de diffusion étant des phénomènes activés thermiquement, il est possible que la température puisse jouer un rôle sur les changements microstructuraux présentés dans le paragraphe 4.1.

En effet, une évolution de la RIS a été observée : l'augmentation de la température a engendré une augmentation de l'enrichissement en Ni et de l'appauvrissement en Cr aux joints de grains ^[Fuk00]. La Figure 17 représente l'évolution de l'appauvrissement en Cr en fonction de la température d'irradiation.

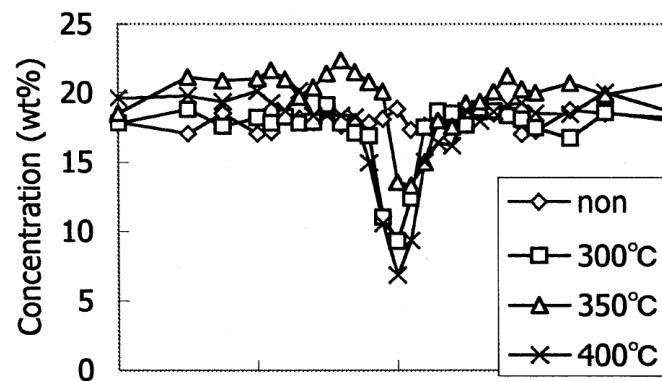


Figure 17 : Profil de concentration du Cr au joint de grains d'un acier inoxydable austénitique à différentes températures ^[Fuk00].

Gan a, quant à lui, noté une augmentation de la taille des boucles de dislocations et des cavités ainsi qu'une diminution de leur densité avec l'augmentation de la température d'irradiation [Gan97], [Gan01]. La Figure 18 met en évidence cette évolution en fonction de la température dans le cas des cavités.

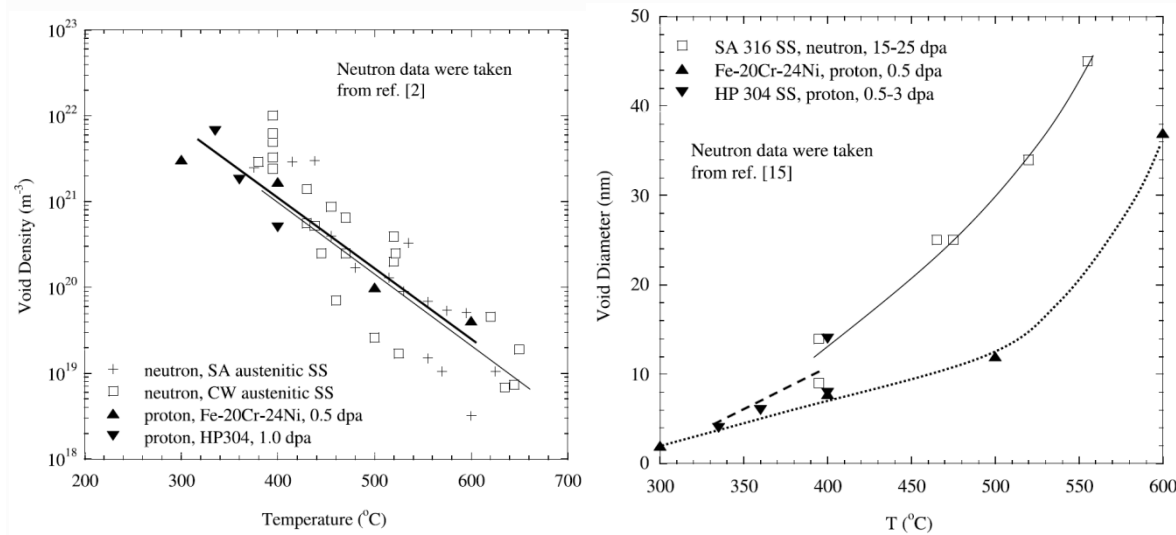


Figure 18 : Evolution de la densité et la taille des cavités en fonction de la température d'irradiation [Gan01].

4.2.2. Dose

Certaines études ont porté sur l'évolution de la ségrégation et des défauts lors de l'irradiation en fonction de la dose reçue. En effet, l'énergie ou le nombre d'ions implantés peuvent jouer un rôle sur les défauts créés. Plusieurs auteurs [Bru99], [Gan01], [Edw03a] s'accordent à dire que l'augmentation de la dose induit une augmentation de la taille et de la densité des cavités (cf. Figure 19) et des boucles de dislocations (cf. Figure 20) jusqu'à une certaine dose à partir de laquelle la densité et la taille de ces défauts n'évoluent plus.

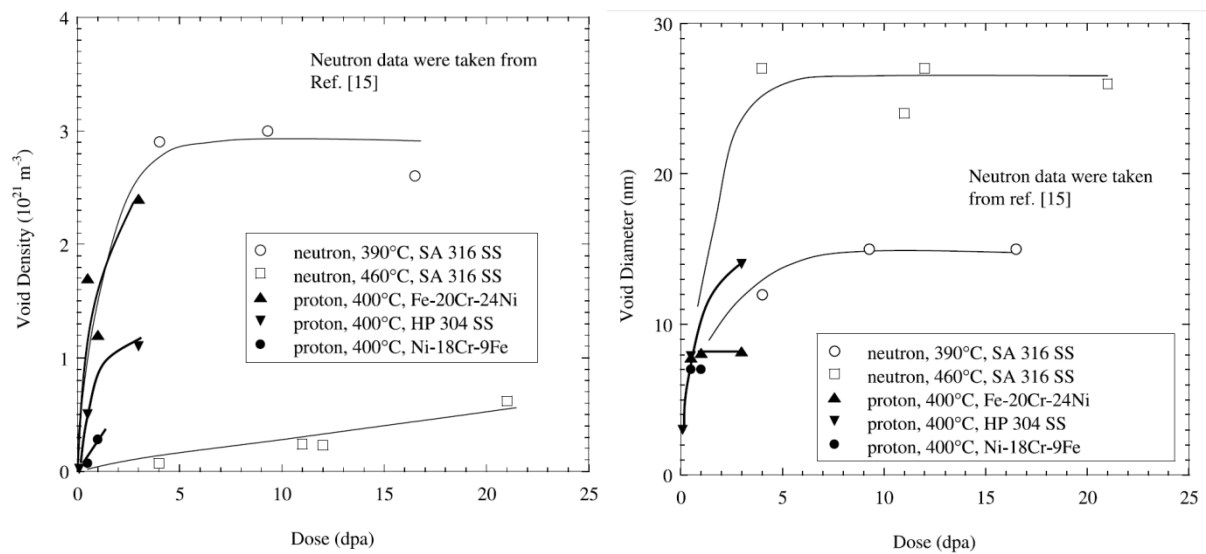


Figure 19 : Evolution de la densité et la taille des cavités en fonction de la dose d'irradiation [Gan01].

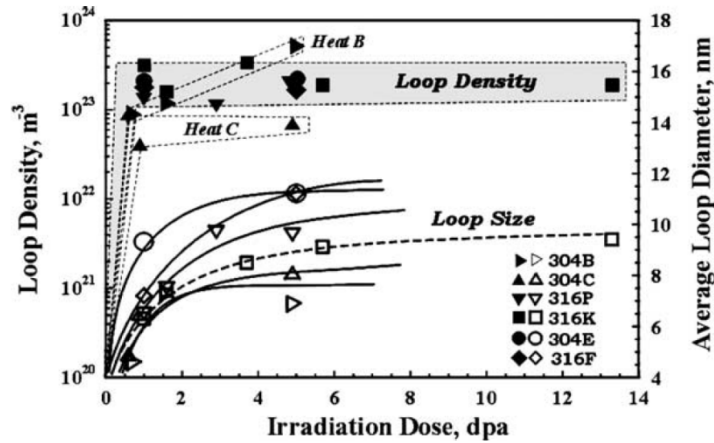


Figure 20 : Evolution de la densité et la taille des boucles de dislocations en fonction de la dose d'irradiation. Irradiation réalisée avec des neutrons à une température de 275°C [Edw03].

La Figure 21 représente l'évolution de la ségrégation (différence entre la composition de la matrice et du joint de grain en pourcentage massique) en fonction de la dose d'après les résultats obtenus par Fukuya en 2006. Elle montre que l'appauvrissement en Cr ainsi que l'enrichissement en Ni augmentent avec la dose et se stabilisent à partir d'environ 10 dpa. Après cette dose, les évolutions de compositions aux joints de grains semblent se stabiliser à +10 % massique pour le Ni et -5 % massique pour le Cr.

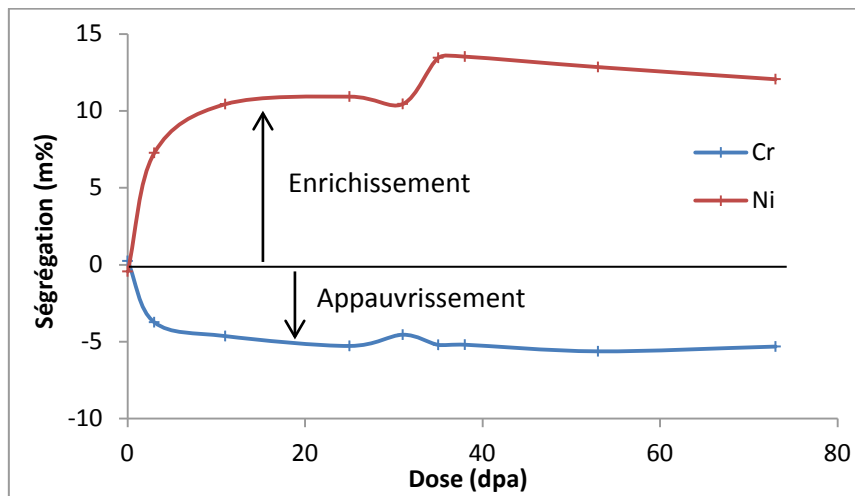


Figure 21 : Evolution de la ségrégation aux joints de grains d'un acier 316L irradié par des neutrons à des températures comprises entre 290 et 325 °C en fonction de la dose (données : [Fuk06]).

Gan et Bruemmer [Gan97], [Bru99] avaient déjà fait le même type d'observations concernant la teneur en chrome. De même que pour la taille et la densité des boucles, la ségrégation aux joints de grains n'évolue plus beaucoup à partir d'une certaine dose.

4.2.3. Fluence

La dose implantée ne prend pas en compte la durée pendant laquelle l'échantillon a été soumis à un flux de particules. Or, on peut penser que deux échantillons ayant reçu la même dose en 1 heure ou 1 journée ne présenteront pas la même microstructure d'irradiation. C'est pour cette raison que Xu *et al.* ont étudié l'effet de la fluence sur les évolutions microstructurales.

Ils ont observé une augmentation de la taille et de la densité des boucles de dislocations avec la fluence ^[Xu98].

La première partie de ce paragraphe a permis de rappeler le rôle de l'irradiation sur la microstructure d'un acier inoxydable ainsi que les paramètres pouvant influencer les défauts créés lors de l'implantation. La dernière partie de ce paragraphe a pour but de faire un état des lieux des travaux ayant étudié le rôle de l'irradiation d'un matériau sur sa corrosion.

4.3. Effets de l'irradiation sur les processus de corrosion

Jusqu'à maintenant, peu d'études ont été consacrées aux effets de l'irradiation sur la corrosion des aciers inoxydables en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression.

Agaev *et al.* ^[Aga09] se sont intéressés aux effets de l'irradiation sur l'oxydation d'un acier inoxydable en présence de vapeur d'eau à 400°C. La comparaison des cinétiques d'oxydation entre un échantillon pré-irradié par un rayonnement gamma (dose : 0,70 Gy/sec) et un échantillon non irradié est présentée dans la Figure 22.

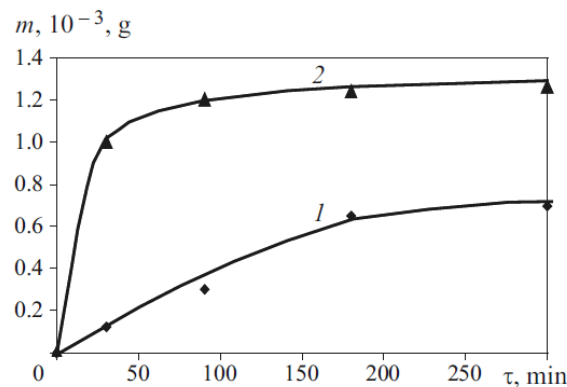


Figure 22 : Etude de la cinétique de corrosion d'un acier inoxydable pré-irradié (2) ou non (1) puis oxydé thermiquement à 400°C en présence de vapeur d'eau ^[Aga09].

D'après ce résultat, la vitesse d'oxydation est plus importante lors des premiers instants pour l'échantillon irradié au rayon gamma.

Nemoto *et al.* ^[Nem05] ont étudié l'effet de l'implantation simultanée de Ni^{3+} , H^+ et He^{2+} à différentes températures sur la corrosion d'un acier inoxydable Fe-18Cr-12Ni exposé à 25°C dans un milieu aqueux contenant H_2SO_4 (0,5 mol.L⁻¹) et KCN (0,01 mol.L⁻¹) et concluent que l'augmentation de température ou de la dose d'implantation augmente la vitesse de corrosion (voir Figure 23).

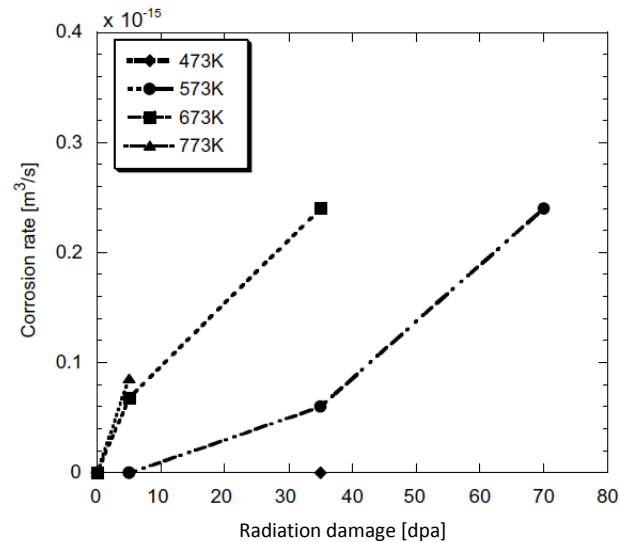


Figure 23 : Effet de la dose et de la température d'irradiation sur la vitesse de corrosion d'un acier inoxydable [Nem05].

Après implantation d'ions argon, Cano *et al.* [Can06] ont observé une augmentation du rapport Cr/Fe dans l'oxyde formé sur les aciers 304 et 430 en milieu NaCl à température ambiante ainsi qu'une augmentation de la résistance à la corrosion (voir Figure 24).

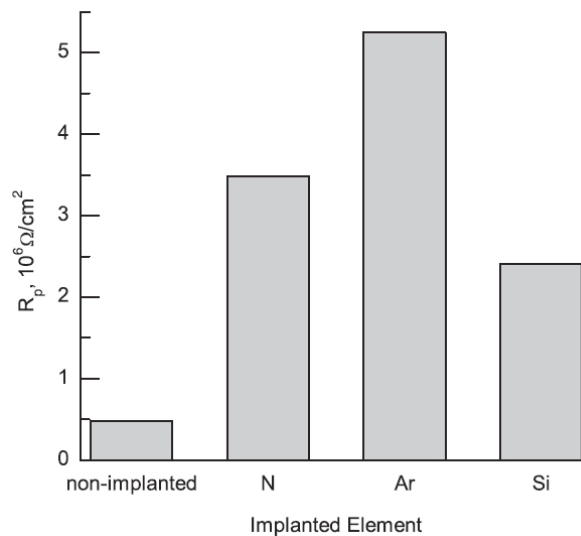


Figure 24 : Résistance de polarisation (R_p) pour un échantillon d'acier inoxydable 304 non implanté ou implanté aux ions N, Ar ou Si et exposé en milieu NaCl [Can06].

Ces études montrent que l'irradiation peut jouer un rôle important (bénéfique ou néfaste) sur la corrosion des aciers inoxydables. Cependant, les milieux étudiés dans ces travaux sont très différents du milieu primaire à 325°C et il a été montré dans le § 4.2 que de nombreux paramètres peuvent influencer l'irradiation comme l'élément implanté, la dose ou encore la température d'implantation. Les effets de l'irradiation sur la corrosion des aciers inoxydables en milieu primaire des REP constituent donc un thème de recherche peu traité.

Il n'y a que récemment que certains auteurs [Per13], [Wan13] se sont intéressés à ce sujet. Perrin *et al.* ont comparé un échantillon non implanté à un échantillon implanté aux protons exposés pendant 600 à 1000 h en milieu primaire à 325°C et 155 bars. Ils ont observé que l'irradiation n'avait aucun effet sur la morphologie duplex de la couche d'oxyde formée. Cependant, les

défauts créés en surface lors de l'implantation ont modifié la densité des cristallites de la couche externe comme le montre la Figure 25. Selon l'auteur, les défauts liés à l'implantation pourraient jouer le rôle de site de germination et augmenteraient ainsi la densité de cristallites en surface.

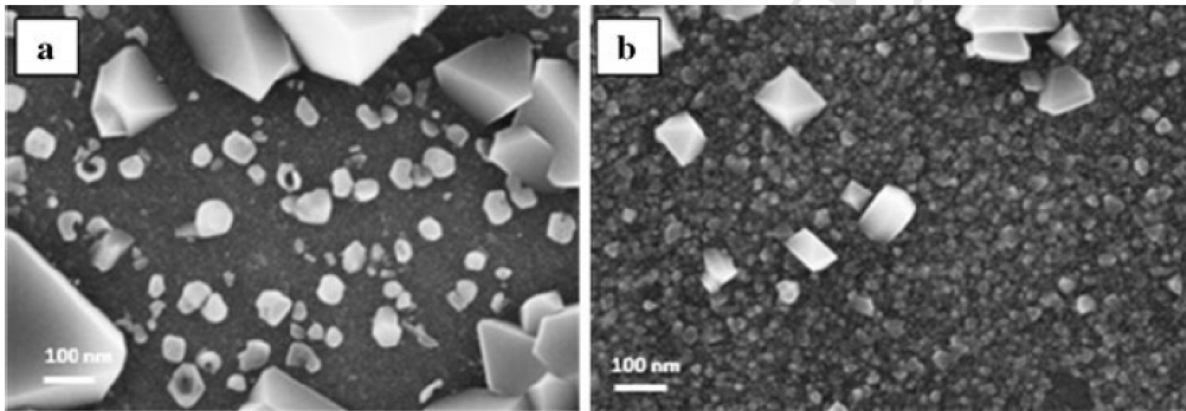


Figure 25 : Comparaison de la surface des échantillons d'acier 316L exposés en milieu primaire à 325°C par MEB a) non irradié b) irradié aux protons ^[Per13].

Des expériences en double séquence ont été menées afin de déterminer le coefficient de diffusion de l'oxygène pour les deux échantillons. Les coefficients de diffusion obtenus : $5.10^{-17} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ pour l'échantillon implanté protons et $3.10^{-16} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ pour l'échantillon non implanté montrent que l'oxygène diffuse plus rapidement au sein de la couche d'oxyde formé sur l'échantillon non implanté. L'auteur émet l'hypothèse que les défauts d'implantation pourraient accélérer la diffusion du chrome dans l'alliage et permettraient ainsi de former une couche d'oxyde plus riche en chrome et plus protectrice.

Wang *et al.* ^[Wan13] ont développé une cellule de corrosion sous haute pression et haute température afin qu'elle puisse être mise en place directement sur la ligne d'un accélérateur et ainsi permettre une irradiation in-situ. Cette étude a montré que la radiolyse de l'eau et l'irradiation de l'échantillon par des protons engendraient une augmentation du potentiel électrochimique de l'acier en milieu primaire.

4.4. Bilan : effets de l'irradiation sur les aciers inoxydables

La première partie de ce paragraphe est récapitulée dans la Figure 26 qui présente l'ensemble des défauts pouvant être créés lors de l'irradiation d'un acier inoxydable austénitique. Tous les défauts sont présentés sur le même schéma bien qu'ils ne puissent être imagés en même temps. Ce schéma rappelle que des boucles de dislocations, des cavités, des black dots et des dislocations peuvent être créés sous irradiation et que des phénomènes de ségrégation aux joints de grains peuvent avoir lieu (enrichissement en Cr et Mo et appauvrissement en Ni et Si).

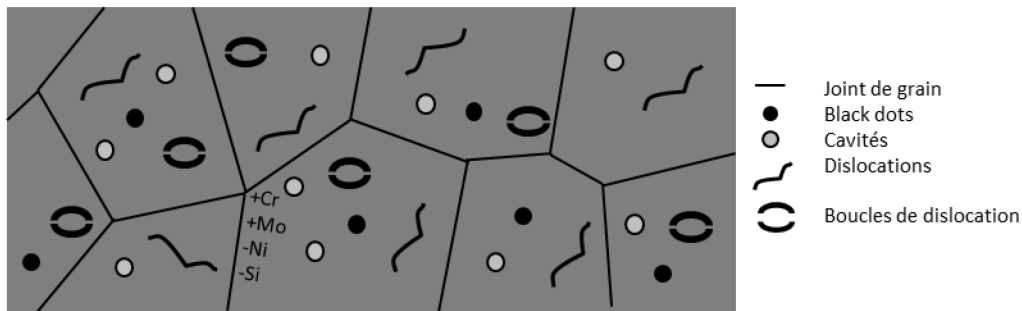


Figure 26 : Schéma représentant les défauts créés lors de l'irradiation d'un acier inoxydable austénitique, d'après les résultats de la littérature.

Dans la deuxième partie de ce paragraphe ont été évoqués les différents paramètres (température, dose, fluence) qui pouvaient modifier la taille et/ou la densité des défauts et également accentuer les phénomènes de ségrégation.

Les travaux présentés dans la troisième partie montrent que l'irradiation a un effet sur la corrosion sans pour autant expliquer son rôle sur les propriétés des oxydes formés, la cinétique et le mécanisme d'oxydation.

5. Conclusion : objectifs et démarche

L'état de l'art concernant la corrosion des aciers inoxydables austénitiques en milieu primaire et les effets de l'irradiation présenté dans ce chapitre a permis de dégager les principaux objectifs et le protocole à mettre en œuvre dans cette étude.

Cette revue bibliographique est divisée en deux parties bien distinctes : l'oxydation et l'irradiation des aciers inoxydables.

L'étude de l'oxydation des aciers inoxydables austénitiques en milieu primaire a abouti à plusieurs conclusions :

- la couche d'oxyde formée en milieu primaire sur un acier de type 316L a une structure de type duplex composée de cristallites riche en Fe et d'une couche interne protectrice enrichie en Cr,
- les deux couches ont une structure de type spinelle,
- la couche interne se forme par diffusion anionique aux joints de grains de l'oxyde alors que la couche externe se forme par diffusion cationique à travers la couche interne.

En ce qui concerne l'irradiation d'un acier de type 316L, les conclusions sont les suivantes :

- les défauts créés sont des lacunes et des interstitiels qui peuvent par interaction former des cavités, des boucles de dislocations, engendrer des phénomènes de ségrégation ou encore s'annihiler ;
- de nombreux paramètres influencent les défauts créés : la dose, la température, la fluence.

Très peu de travaux sont relatifs à l'effet de l'irradiation sur les mécanismes de corrosion des aciers inoxydables en milieu primaire des REP. Ainsi, l'objectif de ce travail est de mieux comprendre le mécanisme d'oxydation et le rôle des défauts d'irradiation sur ce dernier appliqué au cas d'un acier inoxydable de type 316L exposé au milieu primaire.

Dans un premier temps, l'étude sera consacrée à la caractérisation des défauts générés dans l'alliage par différents types d'implantation. En effet, il a été montré dans ce chapitre (§ 4) que de nombreux paramètres d'implantation pouvaient modifier la nature ou la densité des défauts créés [Bru99], [Gan01], [Edw03a]. La caractérisation des défauts créés par les différentes implantations réalisées dans cette étude est donc indispensable. De plus, elle permettra de comparer les défauts générés par ces implantations à ceux produits lors d'une irradiation aux neutrons et ceux de la microstructure des échantillons de référence non implantés.

Dans un deuxième temps, l'oxyde formé sur chaque catégorie d'échantillon après exposition en milieu primaire à 325°C sera caractérisé en termes de morphologie, de structure et de nature des couches formées. L'intérêt de cette partie est de comparer les oxydes formés en fonction de chaque type d'implantation. Perrin *et al.* [Per13] avaient noté un effet des défauts sur la morphologie de la couche externe. Il semble donc nécessaire d'étudier l'effet des défauts présents dans le substrat sur les propriétés de l'ensemble de l'oxyde formé et pas uniquement sur les cristallites de la couche externe.

AgaeV *et al.* [Aga09] ont montré que l'implantation pouvait jouer un rôle sur la cinétique d'oxydation dans le cas d'un acier inoxydable exposé à 400°C à de la vapeur d'eau et irradié aux rayons gamma. L'objectif de la troisième partie est donc de déterminer la cinétique d'oxydation pour chaque type d'échantillon de 316L exposé en milieu primaire à 325°C en évaluant l'épaisseur de la couche d'oxyde formée après différentes durées d'exposition afin d'étudier l'effet des défauts d'implantation sur la cinétique d'oxydation.

La dernière partie sera consacrée à l'étude du mécanisme d'oxydation et de diffusion à travers la couche d'oxyde. Vu les résultats récents de Jambon *et al.* [Jam11], [Jam13], le transport de l'oxygène et de l'hydrogène à travers l'oxyde sera étudié afin de mettre en évidence un éventuel lien entre l'absorption d'hydrogène et l'oxydation. De plus, l'étude de l'absorption d'hydrogène par l'alliage permettra de confirmer ou infirmer, à une échelle plus représentative d'un phénomène de corrosion généralisée, les résultats obtenus par Kruska *et al.* [Kru11] par Sonde Atomique Tomographique (SAT), et mettant en évidence une prise d'hydrogène concomitante au phénomène de corrosion. De même que pour les trois premières parties, l'étude de la diffusion sera également effectuée sur un échantillon implanté afin de déterminer le rôle des défauts sur les processus de transport au sein de la couche interne.

Le choix du matériau et sa caractérisation, les conditions d'implantation, le déroulement des essais de corrosion ainsi que les techniques de caractérisation seront présentés dans le chapitre suivant.

Chapitre 2 : Matériaux et méthodes

L'objectif de ce chapitre est de présenter la composition chimique et la microstructure du matériau étudié ainsi que la préparation des échantillons et les conditions expérimentales mises en œuvre lors des essais de corrosion. Les techniques de caractérisation microscopiques et macroscopiques utilisées pour la description du matériau à l'état initial et après oxydation seront également présentées.

D'un point de vue expérimental, le milieu et les matériaux ont été choisis de façon à représenter le mieux possible les conditions de fonctionnement des réacteurs à eau sous pression. En ce qui concerne l'étude de l'effet de l'irradiation, différents types de défauts ont été créés dans le matériau par implantation d'ions avant oxydation.

La première partie de ce chapitre décrira l'alliage étudié, sa microstructure initiale et sa préparation en vue des essais de corrosion.

La deuxième partie présentera les conditions d'essais et les moyens expérimentaux utilisés pour la réalisation des tests en milieu primaire.

La dernière partie concernera les techniques d'investigation mises en jeu pour étudier les mécanismes, la cinétique d'oxydation et les caractéristiques des oxydes formés (morphologie, structure, composition,...).

1. Matériaux

Dans les réacteurs à eau sous pression, la plupart des composants internes de la cuve sont fabriqués en aciers inoxydables austénitiques à basse teneur en carbone : c'est pour cette raison que nous avons choisi de travailler sur un acier de type 316L.

La composition de l'acier étudié est présentée dans le Tableau 3 et comparée aux spécifications RCC-M ^[AFC85] (Règles de Conception et de Construction des matériels Mécaniques des îlots nucléaires REP). La composition du matériau choisi est donc en accord avec les normes à respecter pour les matériaux utilisés dans le cadre de la fabrication des composants internes des cuves des réacteurs à eau sous pression.

Tableau 3 : Composition chimique (% massique) de la barre de 316L étudiée. Comparaison avec les normes à respecter lors de l'utilisation de ces matériaux en centrale nucléaire.

	Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Cu	Si	Co	N	P	C	S
316L	Bal.	16,6	10,2	2,2	1,8	0,4	0,3	0,1	0,06	0,03	0,03	0,03
Norme	Bal.	16-18	10-14	2-3	≤ 2		≤ 1			0,045	≤ 0,03	≤ 0,03

1.1. Echantillons de référence

1.1.1. Mise en forme

Les échantillons de 316L sont découpés par électroérosion dans une barre de 35 mm de diamètre aux dimensions suivantes : 20 x 10 x 2 mm³.

Les arêtes des plaquettes sont polies au papier abrasif SiC de grade 400 afin d'enlever toutes les traces liées à la découpe. Le polissage des faces a été effectué en plusieurs étapes figurant dans le Tableau 4. Ce polissage permet d'obtenir un état de surface poli miroir caractérisé par

une très faible rugosité (R_a) estimée par interférométrie à (13 ± 2) nm. Les échantillons sont ensuite rincés à l'éthanol et à l'eau puis séchés à l'air comprimé. L'ensemble des échantillons ont été polis de manière identique afin de limiter l'influence d'effets « parasites » liés à des évolutions de rugosité sur les phénomènes de corrosion (cf. Chapitre 1 § 3).

Tableau 4 : Etapes de polissage réalisées pour la préparation des échantillons d'acier 316L : durée et granulométrie.

	Papier abrasif SiC				Suspension diamantée		Silice colloïdale
	400	800	1200	2400	3 μ m	1 μ m	0,04 μ m
Granulométrie	400	800	1200	2400	3 μ m	1 μ m	0,04 μ m
Durée (min)	4	4	4	4	4	4	10

Une partie des échantillons a été dorée afin de marquer la surface et de séparer les deux couches d'oxyde formées sur ces aciers. L'intérêt et les propriétés de ce dépôt seront présentés dans le chapitre consacré à l'étude de la cinétique d'oxydation (Chapitre 4).

1.1.2. Microstructure

Après polissage d'un échantillon, une attaque électrochimique en milieu acide oxalique (pendant 30 secondes à 1,5 V) a été effectuée afin d'étudier la microstructure de l'alliage. La Figure 27 montre ainsi une image de l'échantillon après cette attaque obtenue au microscope optique. Cette micrographie a permis d'évaluer la taille de grains de cet alliage à environ 20 μ m. La présence de précipités qui apparaissent en noir sur la Figure 27 peut également être notée.

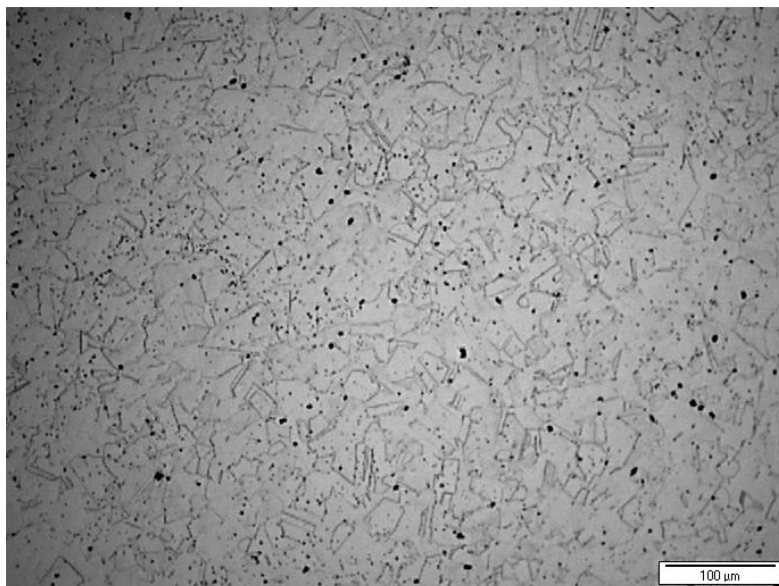


Figure 27 : Observation au microscope optique de la microstructure de l'acier 316L de référence après polissage et attaque électrolytique.

La microstructure de l'échantillon de référence a également été caractérisée par MET afin de pouvoir visualiser les évolutions après traitement thermique ou après implantation. En effet, les défauts formés lors d'une implantation (cf. chapitre 1, § 4.1.1) sont visibles uniquement en microscopie électronique en transmission : il est donc nécessaire de réaliser le même type d'observation pour l'échantillon de référence. Les détails concernant cette technique d'analyse seront présentés dans le paragraphe 3 de ce chapitre. La Figure 28 montre que l'état

de référence présente un grand nombre de défauts structuraux : dislocations (Figure 28-a), fautes d'empilements (Figure 28-b) et macles (Figure 28-c).

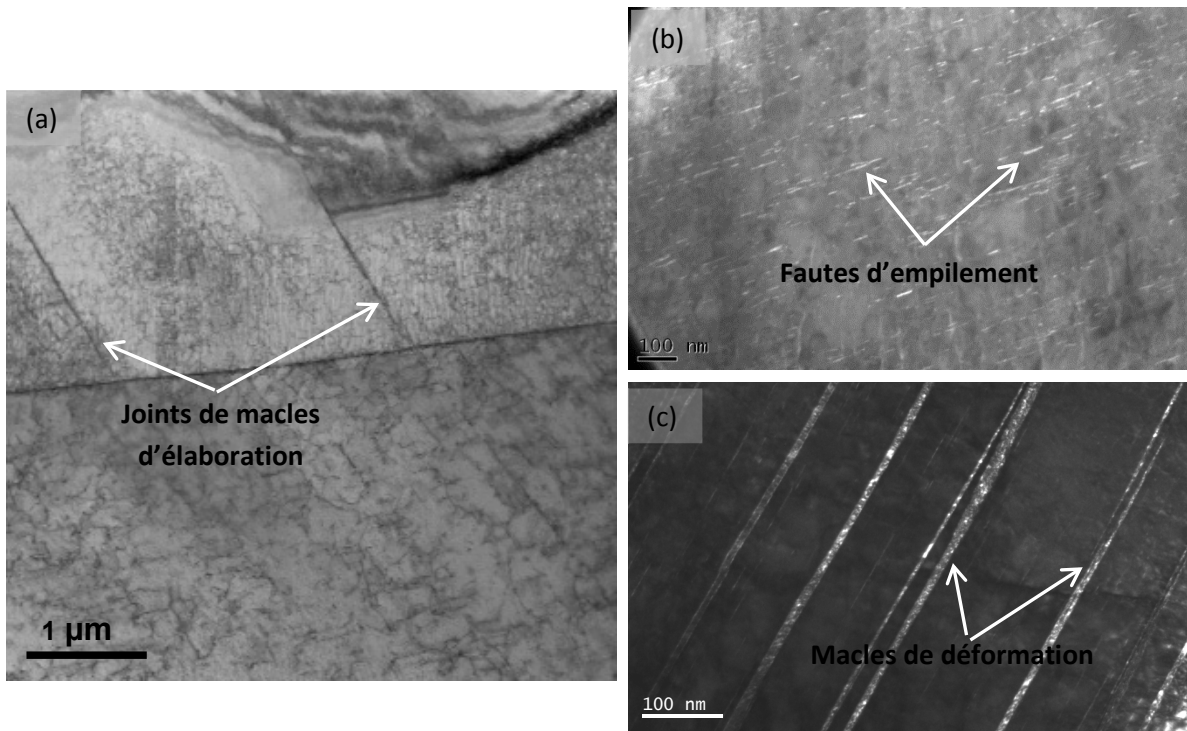


Figure 28 : Observations MET d'un acier 316L de référence en mode STEM -champ clair (a) et en champ sombre (b) et (c) montrant un réseau de dislocations dense (a), des fautes d'empilement (b) et des macles (c).

L'image en champ clair de la Figure 28-a montre un réseau dense de dislocations ainsi que des macles d'élaborations. L'image en champ sombre de la Figure 28-b révèle des fautes d'empilement qui apparaissent comme des petits segments blancs et qui mesurent entre 50 et 150 nm. La Figure 28-c permet de visualiser en champ sombre les macles de déformation. Les macles d'élaboration sont liées à la fabrication de la coulée alors que les macles de déformation peuvent être liées à la mise en forme de la matière comme le laminage. Ces deux types de macles se différencient principalement par leur taille : en effet, les macles d'élaboration sont très larges, de l'ordre du micromètre, alors que la taille des macles de déformation est plutôt de l'ordre de la dizaine de nanomètre. La présence d'un grand nombre de macles peut s'expliquer par une énergie de fautes d'empilement faible dans le cas des aciers 316L ^{[Fla08], [Mis08]} et par un état non hypereutecté.

Une partie des échantillons de référence a subi un traitement thermique afin de diminuer la densité de défauts présents. Une autre fraction des échantillons de référence a été implantée avant oxydation afin de créer des défauts dans la matrice et de simuler les défauts pouvant être créés lors de l'irradiation d'un matériau.

La Figure 29 présente les différents traitements effectués à partir des échantillons de référence.

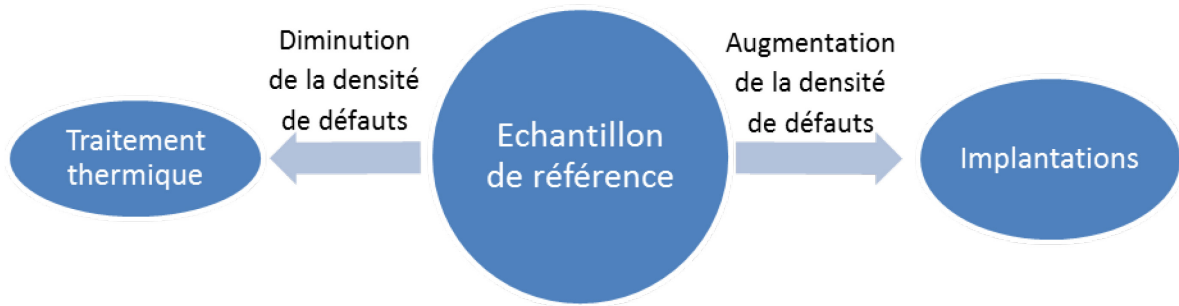


Figure 29 : Récapitulatif et intérêt des traitements effectués sur une partie des échantillons de référence.

La microstructure des échantillons ayant subi un traitement sera évoqué dans les paragraphes 1.2, 1.3 et 1.4 chacun étant consacré à un type d'échantillon.

1.2. Echantillon traité thermiquement

1.2.1. Préparation des échantillons

Afin de réaliser le traitement thermique, des tranches de 3 mm d'épaisseur ont été découpées dans la barre de 316L de diamètre 35 mm (cf. § 1.1). Ces échantillons ont subi un traitement thermique à 1050°C pendant deux heures, suivi d'une trempe à l'eau et d'un revenu de 15 h à 300°C. Des plaquettes de 20 x 10 x 2 mm³ ont ensuite été découpées par électroérosion dans les disques de 3 mm d'épaisseur et polies de la même façon que les échantillons références.

1.2.2. Microstructure

La Figure 30 présente une image obtenue par microscopie optique d'un échantillon traité thermiquement après attaque électrochimique en milieu acide oxalique pendant 30 secondes à 1,5 V. Cette observation a permis de montrer que le traitement thermique avait engendré un grossissement de la taille des grains qui est estimée à 100 µm à comparer à 20 µm, mesurés avant traitement comme indiqué § 1.1.2.

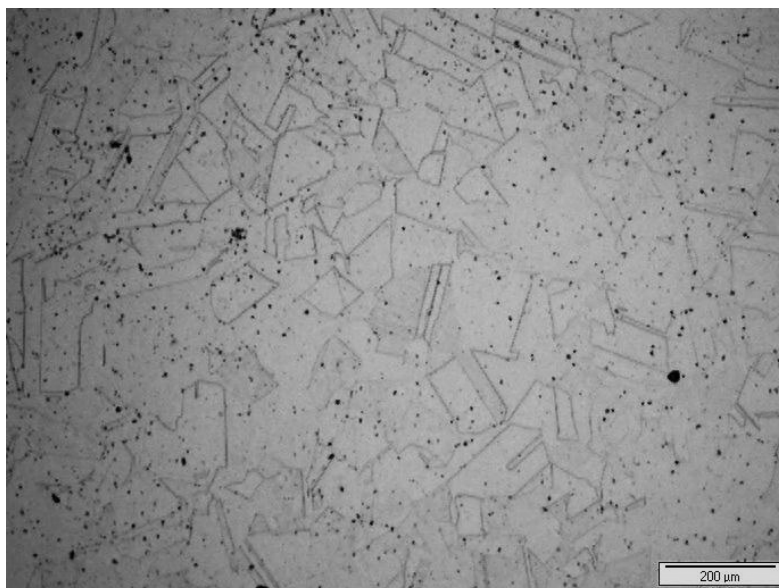


Figure 30 : Observation au microscope optique de la microstructure des échantillons traités thermiquement après polissage et attaque électrochimique.

Des observations MET ont également été effectuées sur ce type d'échantillon. La Figure 31 et la Figure 32 montrent que malgré le traitement thermique, la densité de dislocations en surface reste importante mais qu'elle diminue avec la profondeur. Une réduction de la densité de fautes d'empilement avec la profondeur a également été notée (Figure 32). Ces observations permettent de mettre en évidence que le traitement thermique conduit à une diminution de la densité de défauts avec la profondeur.

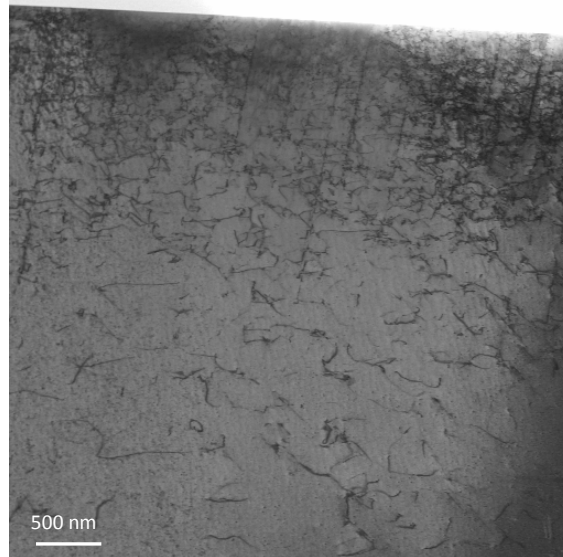


Figure 31 : Image MET en mode champ clair montrant le réseau de dislocations se trouvant à la surface de l'échantillon traité thermiquement après polissage.

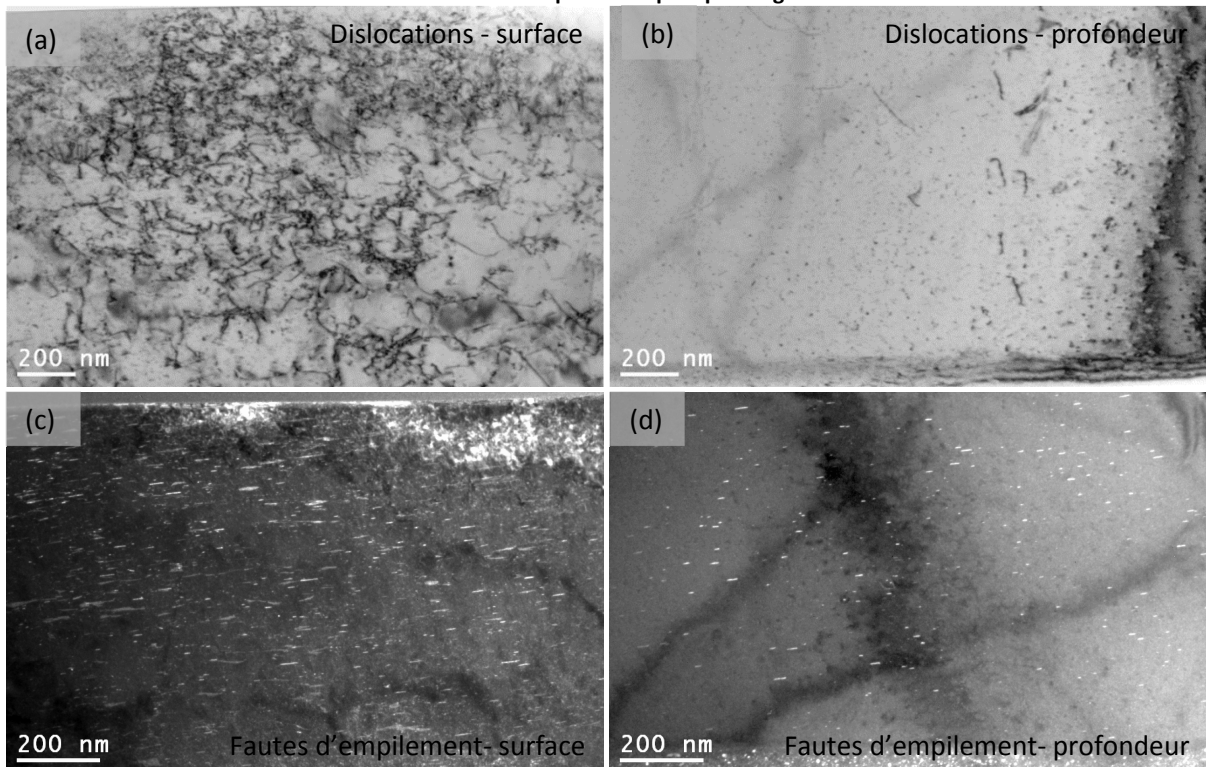


Figure 32 : Observations MET de l'acier 316L traité thermiquement en mode champ clair ((a), (b)) et champ sombre ((c), (d)) permettant de visualiser respectivement les dislocations et les fautes d'empilement en surface de l'échantillon ((a), (c)) et plus en profondeur ((b), (d)).

Cette série d'échantillons traités thermiquement nous permettra par comparaison avec l'état de référence, d'étudier l'effet des défauts métallurgiques liés à l'écrouissage sur la structure des couches d'oxydes et la cinétique d'oxydation.

1.3. Echantillon implanté Xe

1.3.1. Conditions d'implantation

La démarche adoptée dans cette étude consiste à générer des défauts par implantation d'ions dans un métal avant de l'oxyder. L'intérêt de l'implantation est qu'elle évite l'activation du matériau tout en créant des défauts similaires à ceux pouvant être créés lors de l'irradiation. La caractérisation de la microstructure créée lors de l'implantation va donc être importante afin de la comparer à celle des aciers irradiés et d'expliquer le rôle des défauts sur l'oxyde formé.

Une partie des échantillons de référence a subi une implantation d'ions xénon après découpe et polissage. Le choix d'un ion lourd a été fait de façon à créer un fort taux de dommages balistiques en surface du matériau. Cette implantation a été effectuée à l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon (IPNL) avec une énergie de 240 keV. Le nombre d'ions implantés est estimé à 2×10^{16} at.cm⁻². Des simulations ont été réalisées afin d'évaluer la profondeur affectée par l'implantation et la distribution des lacunes créées. Ces calculs effectués avec le logiciel de simulation SRIM pour l'implantation d'ions xénon à 240 keV dans un alliage de type 316L sont présentés dans la Figure 33. Ce logiciel basé sur la méthode Monte-Carlo permet d'obtenir, par un calcul purement balistique, la distribution des ions et des défauts en fonction de la profondeur. Ces résultats indiquent une profondeur affectée d'environ 80 nm pour des ions xénon ayant une énergie de 240 keV.

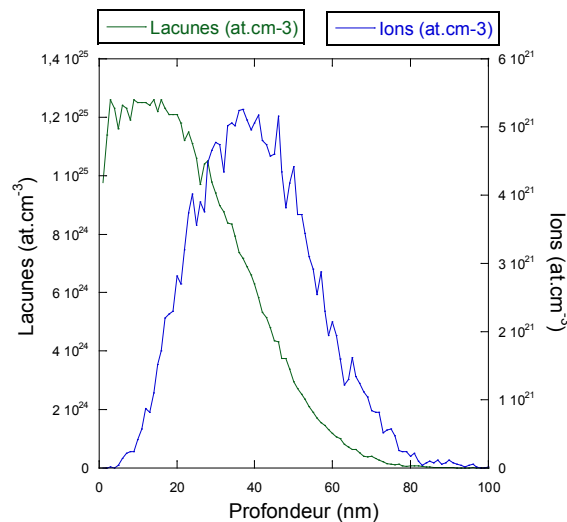


Figure 33 : Résultats des calculs SRIM présentant la distribution des lacunes créées et des ions Xe implantés dans un acier de type 316L avec une énergie de 240 keV en fonction de la profondeur.

1.3.2. Microstructure

La taille de grains a été révélée par une attaque électrochimique (décrite dans le 1.1.2.) et aucune évolution n'a été notée. La microstructure de l'échantillon a ensuite été étudiée par

MET. Plusieurs observations ont été effectuées afin de déterminer la profondeur affectée par l'implantation, les défauts créés (boucle de Frank, cavités, black dots) et d'autres éventuelles modifications du métal pouvant être liées au bombardement par les ions xénon.

La Figure 34 (a) révèle un oxyde d'environ 20 nm d'épaisseur en surface : cet oxyde n'étant pas présent sur les échantillons non implantés, sa formation a été attribuée à un échauffement de l'échantillon lors de l'implantation. En effet, la température de l'échantillon n'est pas contrôlée lors de l'implantation et l'interaction entre le flux de particules et l'échantillon peut engendrer son échauffement. La Figure 34 (a) montre également une bande d'environ 90 nm qui semble différente du reste du métal (plus claire sur l'image) : d'après les calculs SRIM (cf. paragraphe 1.3.1 de ce chapitre) elle correspond à la zone affectée par l'implantation. De plus, la Figure 34 (b) montre que le profil d'ions xénon obtenu par analyse EDS au MET et celui calculé par SRIM sont similaires. Ces observations MET indiquent une bonne corrélation entre les résultats obtenus par la simulation avec le logiciel SRIM et les résultats expérimentaux. Cette partie modifiée par l'implantation semble divisée en 2 zones sur la Figure 34 (a) : une première d'environ 40 nm avec des défauts clairs et de petites tailles et une deuxième d'environ 50 nm où ces défauts semblent absents.

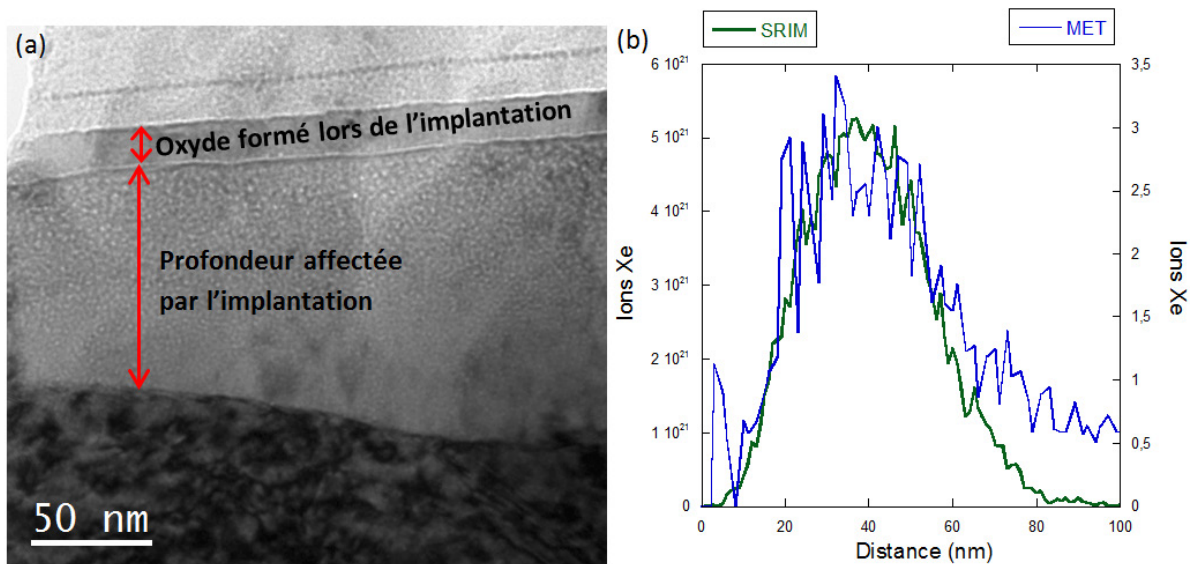


Figure 34 : (a) Image MET de l'échantillon implanté par des ions xénon à une énergie de 240 keV avant exposition au milieu primaire : visualisation de la profondeur affectée par l'implantation, (b) Comparaison entre le profil des ions xénon d'après le calcul SRIM (vert) et celui obtenu expérimentalement par analyse EDS au MET (bleu).

Des images MET ont été effectuées en sous-focalisant et en sur-focalisant le faisceau afin de pouvoir visualiser les cavités ^[Edi75] (cf. Figure 35) qui peuvent apparaître lors de l'irradiation d'un matériau. Elles apparaissent en blanc ou en noir lorsque le faisceau est respectivement sous-focalisé ou sur-focalisé. La concordance entre ses tâches obtenues dans ces deux conditions de focalisation permet de confirmer la présence de cavités.

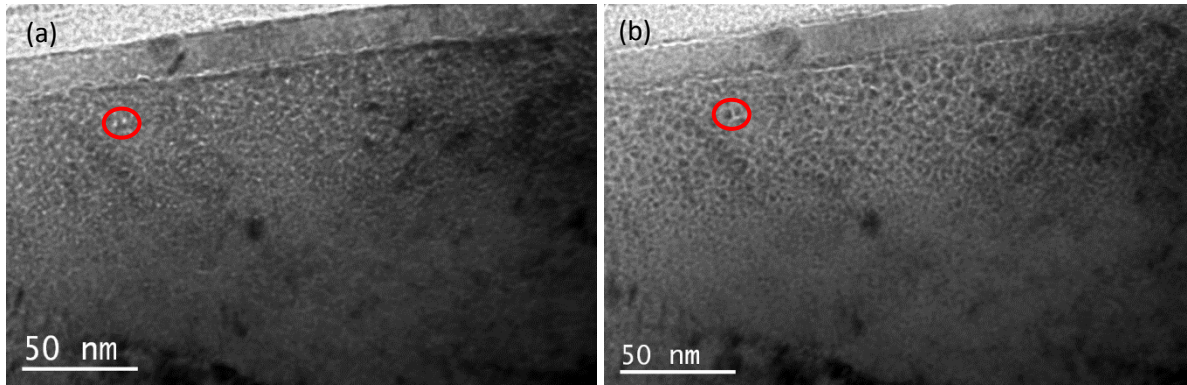


Figure 35 : Image MET sous-focalisée (a) et sur-focalisée (b) permettant de visualiser les cavités de l'échantillon implanté xénon à 240 keV.

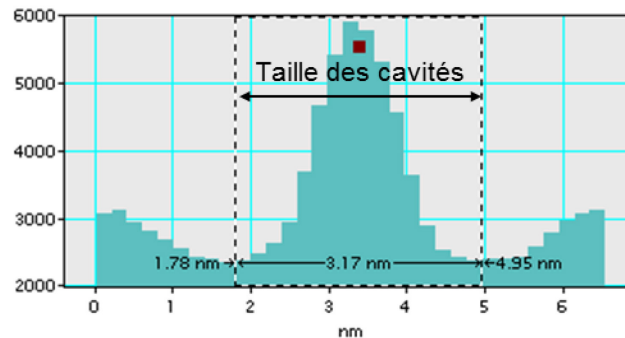


Figure 36 : Evaluation du contraste de l'image permettant de déterminer la taille moyenne des cavités.

La présence de cavités d'une taille moyenne de 3 nm a ainsi pu être démontrée. La taille des cavités a été estimée par une différence de contraste comme le montre la Figure 36. Cependant, elles ne sont visibles que sur une portion de la profondeur affectée par l'implantation : la partie supérieure de cette zone (40 nm). Cette épaisseur semble correspondre à la zone dans laquelle l'essentiel des lacunes s'est formé d'après le logiciel SRIM (cf. Figure 33). En effet, plus la quantité de lacunes est importante plus la probabilité de créer une cavité est grande. Ainsi la zone comprenant une grande quantité de lacunes (d'après le calcul SRIM) peut être corrélée à celle contenant des cavités dans les images MET. Aucune macule ni faute d'empilement ne sont présentes dans la zone affectée par l'implantation alors que l'on pouvait en observer à la surface de l'échantillon avant implantation. Le bombardement par les ions xénon a donc engendré une réorganisation du réseau sur une bande d'environ 90 nm de profondeur. Aucune boucle de Frank n'a été observée dans cette zone de l'échantillon. Les observations effectuées par microscopie électronique en transmission ont permis de visualiser la microstructure résultant de l'implantation. Des cavités ainsi qu'une zone affectée par l'implantation ont pu être observées. En revanche, aucune boucle de Frank, aucune macule et aucune faute d'empilement n'a été visualisée dans cette zone.

1.4. Echantillon implanté H

1.4.1. Conditions d'implantation

Une autre fraction des échantillons de référence a subi une implantation d'ions protons après découpe et polissage. Le choix d'un ion plus léger a été fait de façon à :

- avoir un comportement qui se rapproche plus des neutrons,
- créer une densité de dommages plus faible dans le matériau (comparé au cas précédent),
- affecter une profondeur plus grande que dans le cas des ions lourds (pic de lacunes choisi à 1 μm de profondeur).

Cette implantation d'ions protons a été réalisée à l'IPNL. La quantité de lacunes créées ne pouvant égaler celle produite par l'implantation d'ions xénon, l'intensité du courant a été maximisée : 25 μA et la durée d'irradiation a été choisie à 30 minutes : le nombre d'ions implantés dans ces conditions est alors estimé à $2,8 \times 10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$. La Figure 37 présente les résultats des calculs effectués avec le logiciel de simulation SRIM pour l'implantation d'ions protons à 230 keV dans un alliage de type 316L. Ces résultats indiquent une profondeur affectée d'environ 1,2 μm pour ce type d'implantation.

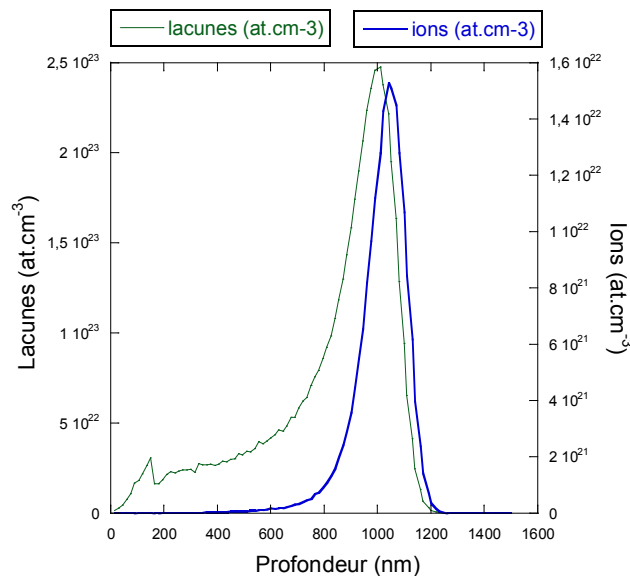


Figure 37 : Résultats des calculs SRIM présentant la distribution des lacunes créées et des ions H implantés dans un échantillon d'acier 316L avec une énergie de 230 keV en fonction de la profondeur.

1.4.2. Microstructure

De même que pour les échantillons implantés xénon, aucune évolution de la taille des grains n'a été observée après implantation. La profondeur affectée par l'implantation ainsi que les défauts créés ont été étudiés par MET. La Figure 38 met en évidence la présence d'une zone d'environ 1 μm en surface ayant une densité de dislocations plus importante que dans l'échantillon de référence. Cette épaisseur semble être en accord avec les résultats obtenus par le logiciel SRIM. L'imagerie en contraste de Fresnel (sous et sur-focalisé), contrairement aux échantillons implantés « xénon », n'a pas permis de révéler la présence de cavités. L'échantillon implanté « proton » présente un grand nombre de macles et de fautes d'empilement comme dans la référence. Il est donc difficile de visualiser des boucles de Frank (s'il y en a) puisque leur observation s'effectue en imageant leur faute d'empilement ^[Edw99] et qu'il est donc impossible de différencier les fautes d'empilement présentes à l'état initial de celles des boucles de Frank.

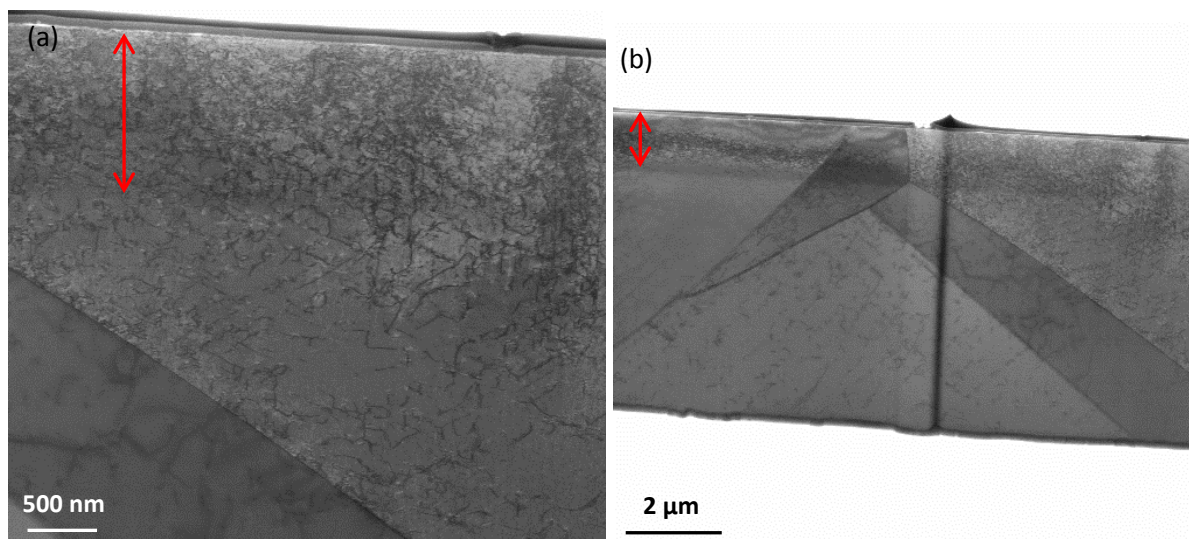


Figure 38 : Observations MET de l'échantillon d'acier 316L implanté aux protons en mode STEM -champ clair montrant le réseau de dislocation se trouvant en surface et la zone affectée par l'implantation (flèche rouge), à deux grossissements différents a) zoom b) vue d'ensemble

1.5. Bilan

Cette première partie a permis de décrire la microstructure du matériau étudié dans 4 états différents : « référence », « implanté xénon », « implanté proton » et « traité thermiquement ». Les principales conclusions sont présentées dans le Tableau 5. Le matériau de référence présente une taille de grain d'environ 20 μm et une densité de défauts importante : dislocations, macles, fautes d'empilement. Les observations effectuées par différents types de microscopies ont permis de mettre en évidence un grossissement des grains sur l'échantillon traité thermiquement ainsi qu'une diminution de la densité de défauts avec la profondeur. L'implantation d'ions protons a quant à elle engendré une augmentation de la densité de dislocations sur une épaisseur d'environ 1 μm . Aucune cavité n'a été visualisée dans ces échantillons. Cependant, la présence de cavités trop petites pour être visibles en microscopie ne peut être écartée. Les boucles de Frank se trouvant dans les mêmes plans que les fautes d'empilement déjà présentes dans le matériau de référence, aucune conclusion n'a pu être tirée concernant l'existence de boucles de dislocations liées à l'implantation de protons à une énergie de 230 keV. Les échantillons implantés aux ions xénon possèdent une zone affectée d'environ 90 nm contenant des cavités. Dans cette partie de l'échantillon, aucune boucle de Frank ni aucun défaut tel que faute d'empilement ou macle n'ont été observés.

Tableau 5 : Bilan de la microstructure des échantillons de 316L avant et après traitement

Echantillon	Zone affectée	Caractéristiques
<i>Référence</i>	-	Densité de défauts très importante : macles, fautes d'empilement, dislocations
<i>Traité thermiquement</i>	Tout l'échantillon	Diminution de la densité de défauts
<i>Implanté Xénon</i>	90 nm	Présence de deux zones de défauts et de cavités
<i>Implanté Proton</i>	1 μm	Augmentation de la densité de dislocations sur environ 1 μm

La comparaison de ces trois types d'échantillons avec la référence après exposition en milieu primaire va nous permettre d'étudier l'effet de la microstructure de défauts sur l'oxydation.

La deuxième partie de ce chapitre s'intéressera au milieu dans lequel seront exposés les échantillons ainsi qu'aux dispositifs expérimentaux utilisés.

2. Essais de corrosion

La composition chimique du milieu utilisé pour les essais de corrosion doit être représentative des conditions de fonctionnement d'un réacteur à eau pressurisée. La première partie de ce paragraphe sera consacrée à la composition de la solution utilisée lors des séquences d'oxydation.

Deux dispositifs expérimentaux ont été utilisés pour l'exposition des échantillons au milieu primaire : une boucle à recirculation et un autoclave statique. Ces deux moyens d'essais et les raisons de leur utilisation seront présentés dans les seconde et troisième parties de ce sous-chapitre (partie 2.2 et 2.3).

2.1. Composition du milieu

Les conditions nominales de fonctionnement d'un REP et plus particulièrement la chimie du milieu primaire ont été présentées dans l'introduction. Les essais de corrosion ont été réalisés dans un milieu primaire simulé dont la composition chimique est indiquée dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Composition chimique du milieu primaire utilisé lors des essais de corrosion.

Bore	1000 ppm
Lithium	2,2 ppm
pH	7,2 à 325°C
T	325°C
Hydrogène	41 cm ³ /kg – 1,19 x 10 ⁻³ mol.L ⁻¹
	0,28 bar

Cette solution est préparée à partir d'acide borique (H₃BO₃), de lithine (LiOH) et d'un solvant : de l'eau permutée d'une résistivité de 18,2 MΩ.cm ou de l'eau ultrapure marquée isotopiquement. La plupart des essais a été effectuée dans la boucle à recirculation excepté ceux nécessitant l'utilisation d'un traceur isotopique.

2.2. Boucle de corrosion

La grande majorité des échantillons utilisés dans le cadre de l'étude de la cinétique d'oxydation et de la caractérisation des oxydes formés a été oxydée dans une boucle de corrosion à recirculation (boucle Hawaii). La Figure 39 présente un schéma simplifié de cette boucle permettant de visualiser les différentes parties du dispositif d'essai :

- partie basse pression et basse température (2,4 bar et 15 < T < 25 °C),

- partie haute pression et basse température (155 bar et $T < 50\text{ °C}$),
- partie haute pression et haute température (155 bar et $T > 280\text{ °C}$).

L'intérêt d'utiliser une boucle à recirculation est la purification du milieu grâce aux résines échangeuses d'ions. En effet, elles permettent d'éviter la saturation du milieu par les cations relâchés à la fois par les échantillons et par l'autoclave fabriqué en acier inoxydable sans pour autant modifier la teneur en bore et en lithium du milieu. La surpression d'hydrogène du réservoir est vérifiée et ajustée en permanence ($2,400 \pm 0,005\text{ bar}$) grâce au module de régulation permettant l'introduction ou l'évacuation d'hydrogène. La teneur en hydrogène dissous dans le milieu est évaluée par un capteur d' H_2 *in situ* fonctionnant par mesure de conductivité thermique. Ces différents dispositifs sont nécessaires pour conserver la composition chimique initiale du milieu représentatif des conditions de fonctionnement des REP.

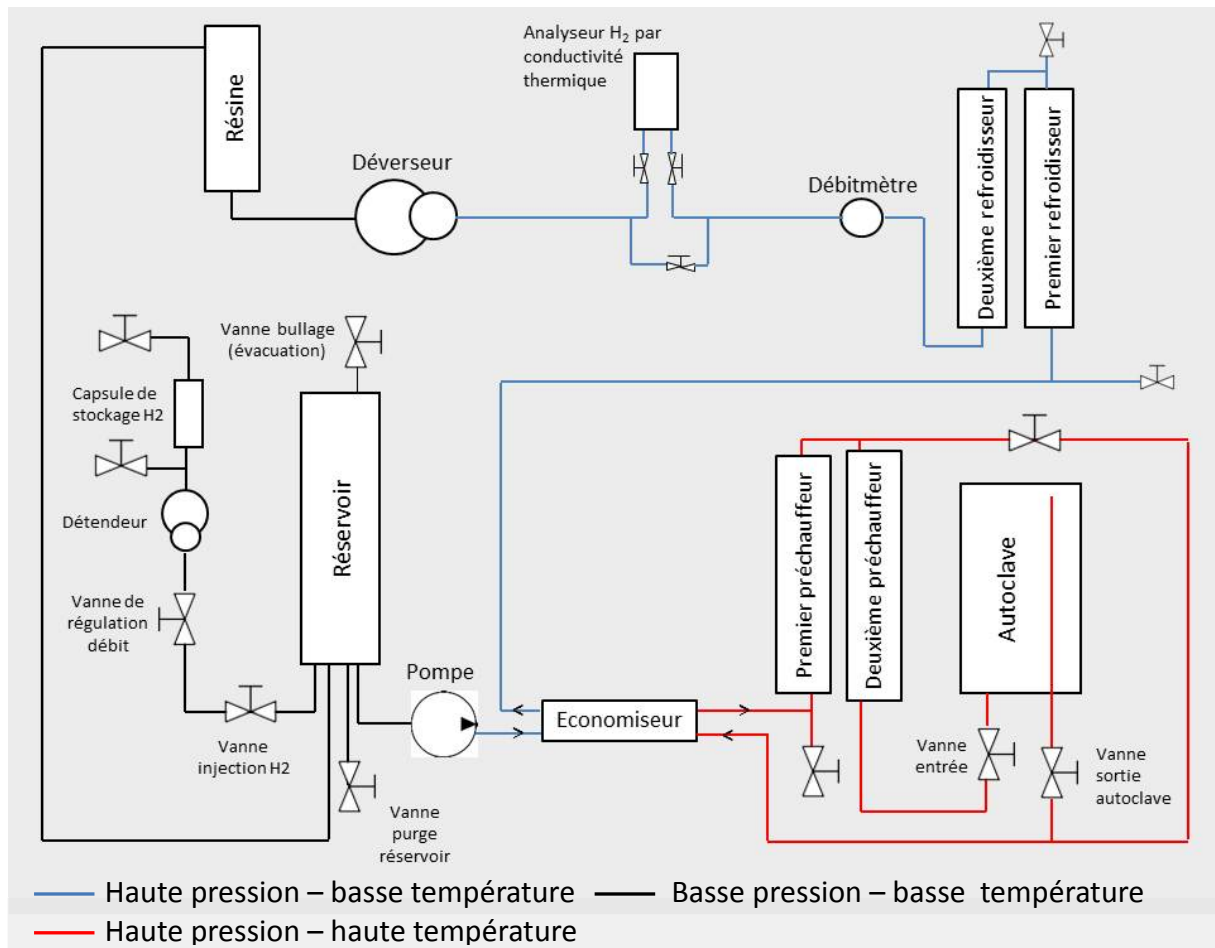


Figure 39 : Schéma de la boucle utilisée lors des essais de corrosion.

Les principaux éléments de la boucle représentés sur la Figure 39 sont les suivants :

- un réservoir pouvant contenir jusqu'à 13 L de milieu primaire,
- une pompe permettant la circulation du fluide avec un débit de 17 L.h^{-1} et la mise en pression d'une partie du circuit,

- un économiseur qui préchauffe le fluide dans un sens et le refroidit dans l'autre par un système d'échange de chaleur,
- deux préchauffeurs qui contribuent à l'augmentation de température du fluide,
- un autoclave contenant environ 4 L de solution dans lequel sont exposés les échantillons suspendus par un système de vis, d'écrous et de fils en zirconium oxydé évitant tout couplage galvanique,
- deux refroidisseurs permettant d'obtenir un fluide à une température d'environ 20°C nécessaire pour le bon fonctionnement des résines échangeuses d'ions,
- un débitmètre mesurant le débit imposé par la pompe,
- un analyseur d'hydrogène donnant la teneur en hydrogène dissous dans le milieu par mesure de conductivité thermique,
- un déverseur qui réduit la pression d'essai (≈ 155 bar) jusqu'à la pression imposée dans le réservoir,
- des résines échangeuses d'ions qui purifient le milieu en éliminant les cations métalliques pouvant être relâchés par l'autoclave ou par les échantillons.

Le Tableau 7 présente la durée des essais effectués dans la boucle à recirculation ainsi que le type et la quantité d'échantillons exposés.

Tableau 7 : Récapitulatif des essais de corrosion réalisés dans la boucle.

Durée (h)	Nombre d'échantillons	Type d'échantillons
24	6	Non implanté (x2), Proton (x2), Xénon 240 keV (x2)
48	6	Non implanté (x2), Proton (x2), Xénon 240 keV (x2)
80	2	Non implanté (x2)
214	4	Non implanté (x2), Proton (x2)
582	6	Non implanté (x2), Proton (x2), Xénon 240 keV (x2)
1558	6	Non implanté (x2), Traité thermiquement (x2)

2.3. Autoclave statique

Les essais de corrosion effectués dans le cadre de l'étude du mécanisme d'oxydation nécessitant un marquage isotopique (deutérium ou oxygène 18) ont été réalisés avec uniquement 100 mL de solution afin d'utiliser ces traceurs en petite quantité. Lors de ces essais l'eau du milieu primaire (H_2^{16}O) a été substituée par de l'eau deutérée (D_2O) ou par un mélange de 80% d' H_2^{16}O et de 20% d' H_2^{18}O . L'utilisation d'un autoclave statique de faible volume (300 mL) s'est donc révélée nécessaire. De plus, afin de limiter le relâchement de cations (Fe, Cr, Ni) durant les essais, l'autoclave utilisé est en alliage de titane, qui est très peu soluble en milieu aqueux.

Les essais effectués dans cet autoclave ont été réalisés à 325°C avec une pression totale régie par l'équilibre liquide/vapeur de 121 bar.

L'indisponibilité de la boucle à recirculation, liée à des modifications de celle-ci (changement de logiciel, changement d'un préchauffeur), a engendré l'utilisation de l'autoclave statique pour des essais ne nécessitant pas l'utilisation de traceurs isotopiques. Le Tableau 8 présente la durée des essais effectués dans l'autoclave statique en alliage de titane ainsi que le type d'échantillons exposés et l'objectif de chaque essai.

Tableau 8 : Récapitulatif des essais de corrosion réalisés dans l'autoclave en alliage de titane (NI : échantillon non implanté, TT : échantillon traité thermiquement).

1 ^{ère} séquence			2 ^{ème} séquence			Type d'échantillons	Analyse
Durée	Milieu	Gaz	Durée	Milieu	Gaz		
600 h	H ₂ O	H ₂	16 h	D ₂ O	H ₂	NI, Xe, TT	SIMS
600 h	H ₂ ¹⁶ O	H ₂	16 h	H ₂ ¹⁸ O	H ₂	NI, Xe, TT	SIMS
400 h	H ₂ O	H ₂	16 h	H ₂ O/D ₂	D ₂	NI	SDL
400 h	H ₂ O	H ₂	16 h	D ₂ O/H ₂	H ₂	NI	SDL
48 h	D ₂ O	D ₂	/	/	/	NI, TT	SDL
130 h	D ₂ O	D ₂	/	/	/	NI	SDL
130 h	D ₂ O	H ₂	/	/	/	NI	SDL
130 h	H ₂ O	D ₂	/	/	/	NI	SDL
600 h	D ₂ O	D ₂	/	/	/	NI, TT	SDL/SIMS
48 h	H ₂ O	H ₂	/	/	/	NI	MET
			/	/	/	TT	NRA/RBS
130 h	H ₂ O	H ₂	/	/	/	NI	SDL
200 h	H ₂ O	H ₂	/	/	/	TT	NRA/RBS
600 h	H ₂ O	H ₂	/	/	/	TT	MET

Après avoir présenté les conditions expérimentales et effectué un bilan des essais réalisés, la dernière partie de ce chapitre concernera les techniques de caractérisation utilisées pour étudier les couches d'oxydes formées.

3. Techniques de caractérisation

3.1. Microscope électronique à balayage (MEB)

Le MEB a été utilisé dans cette étude d'une part pour caractériser la microstructure des échantillons et le dépôt d'or avant essai de corrosion et d'autre part pour observer la surface et éventuellement une coupe (oxydes interne et externe) des éprouvettes après essai. La morphologie des oxydes et la répartition des cristallites de la couche externe pourront ainsi être décrites. L'ensemble des analyses a été réalisé grâce à un détecteur d'électrons secondaires de type « InLens ». Pour ces analyses, un MEB de type Karl Zeiss Ultra 55 équipé d'un canon à émission de champ (FEG) a été utilisé.

3.2. Microscopie électronique en transmission (MET)

3.2.1. Préparation des lames minces

Les lames minces observées au MET ont été préparées à l'aide d'un MEB équipé d'un faisceau d'ions focalisés (FIB de l'anglais : Focused Ion Beam) de type Dual Beam Strata 400S de FEI. Cet appareil est constitué d'une colonne ionique montée dans un microscope électronique à balayage. Le faisceau d'ions permet à la fois d'usiner l'échantillon et d'effectuer une image ionique afin de contrôler l'usinage et pouvoir repérer une zone précise. L'usinage est effectué avec un faisceau d'ions accélérés par des tensions comprises entre de 2 et 30 kV. Le diamètre du faisceau est de l'ordre de 20 nm.

La préparation d'une lame par FIB se fait en 3 étapes :

- le dépôt d'un film de tungstène ou de silice (voir Figure 40-a) d'environ 1 μm afin de protéger la surface du matériau pendant l'amincissement. (La caractérisation des couches en surface en haute résolution est plus facile avec un dépôt de silice amorphe plutôt qu'un dépôt métallique.)
- l'usinage ionique qui consiste à réaliser deux tranchées avec un faisceau d'ions de 20 à 30 kV en incidence normale par rapport à la surface de l'échantillon, jusqu'à ce que la lamelle ait une épaisseur nanométrique. Les deux tranchées correspondent aux deux faces de la lame et le mur résultant constitue l'ébauche de la lame mince (voir Figure 40-b). L'échantillon est ensuite aminci, à faible tension afin d'éliminer la couche amorphe créée pendant l'usinage. L'épaisseur des lames minces obtenues est d'environ 100 nm. Cette épaisseur peut être réduite par un complément d'usinage à basse tension (PIPS).
- l'extraction de la lame mince qui consiste à souder, grâce à un micromanipulateur, la lame mince directement à l'intérieur du FIB sur un support adapté à l'observation en microscopie électronique (voir Figure 40-c). La lame ainsi maintenue peut être déplacée pour subir un nouvel amincissement et/ou sortie du FIB pour être observée au MET (voir Figure 40-d).

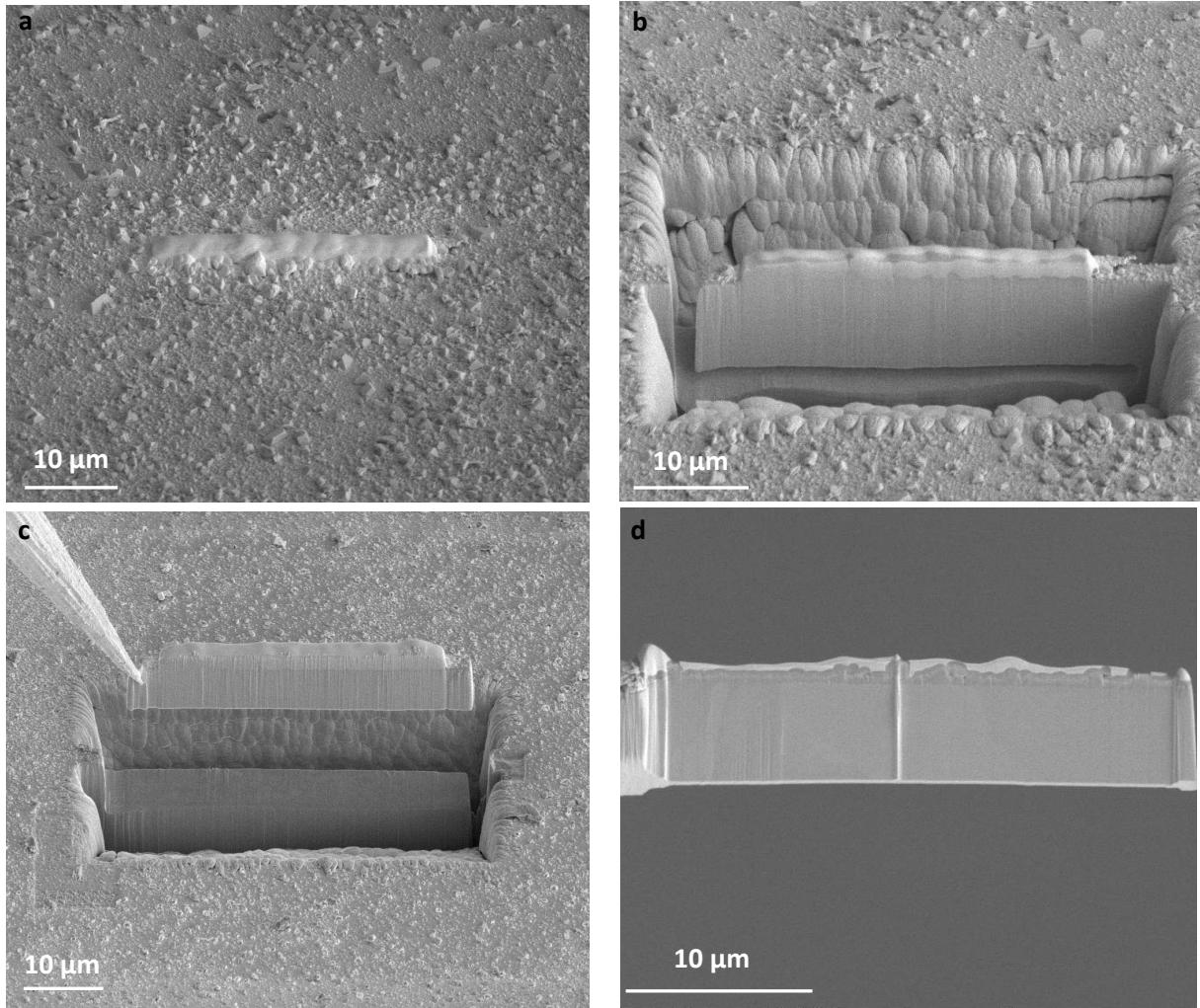


Figure 40 : Etapes de préparation d'une lame MET par FIB : a) dépôt de protection, b) usinage ionique, c) extraction de la lame et d) lame mince après finitions.

L'ensemble des lames minces observées dans le cadre de ces travaux a été réalisé à Grenoble par le laboratoire SERMA Technologies.

3.2.2. Analyse

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique mettant en jeu les interactions entre des électrons et un échantillon. Les différents modes d'imagerie du MET permettent d'étudier à la fois la composition chimique, la morphologie et la structure cristallographique des oxydes formés mais aussi d'observer les défauts présents dans un matériau.

Mode d'imagerie en champ clair :

Dans le mode d'imagerie en champ clair l'image est formée par le faisceau d'électrons transmis dans le plan image de la lentille objectif. Lorsqu'une zone de l'échantillon fait diffracter beaucoup les électrons, elle apparaît sombre. Le contraste d'une telle image est fonction de la densité et la nature des atomes présents mais aussi de l'épaisseur de l'échantillon. S'il n'y a pas d'échantillon tout le faisceau d'électrons est transmis et l'image est totalement claire d'où le nom de ce mode.

Mode d'imagerie en champ sombre :

Dans le mode d'imagerie en champ sombre, ce sont les électrons diffractés à un angle donné qui vont former une image. Toutes les zones de l'échantillon ou le faisceau diffracte à un angle différent de celui choisi apparaissent sombre. Ce mode d'imagerie permet de visualiser les défauts cristallins puisqu'ils vont créer une distorsion locale du réseau et ainsi modifier localement l'angle de diffraction.

Mode balayage (STEM) :

Le mode STEM (de l'anglais : Scanning Transmission Electron Microscopy) permet de reformer une image point par point en balayant une zone définie. Le faisceau d'électrons est focalisé en une sonde électronique la plus petite possible (1 à 2 nm). Ce mode d'imagerie peut être couplé à différents détecteurs permettant :

- une analyse dispersive en énergie (EDX, de l'anglais Energy Dispersive X-Ray),
- une analyse des pertes d'énergie (EELS, de l'anglais Electron Energy Loss Spectroscopy),
- une analyse du contraste chimique (HAADF, de l'anglais : High Angle Annular Dark Field).

Le couplage du mode STEM avec un spectromètre à dispersion d'énergie des rayons X permet d'effectuer une analyse élémentaire et de pouvoir effectuer des profils de composition sur une ligne choisie et d'observer des changements de composition localisés. Ce détecteur permet de visualiser ces évolutions de composition et un éventuel enrichissement ou appauvrissement dans les oxydes formés et dans l'alliage sous-jacent.

La spectroscopie de perte d'énergie des électrons permet d'étudier la distribution en énergie des électrons ayant traversé l'échantillon. Dans le cadre de cette étude, les analyses des pertes d'énergies ont été effectuées en mode image filtrée en énergie (EFTEM : de l'anglais Energy Filtred TEM). Dans ce cas, une image chimique de la zone analysée est formée en sélectionnant une fente en énergie à l'entrée du spectromètre. Cette méthode permet d'effectuer une cartographie sur une zone donnée d'un élément et d'en étudier les variations de composition.

Lorsque le mode balayage est couplé à un détecteur de type HAADF, les électrons collectés sont les électrons diffusés à très grand angle. Le contraste de l'image résulte de la diffusion élastique due à l'interaction entre les électrons et le noyau des atomes présents dans l'échantillon. Le signal recueilli est donc sensible au numéro atomique des éléments ayant interagit avec le faisceau électronique. Ainsi, cette technique permet d'obtenir une image en contraste chimique.

Mode haute résolution (HRTEM) :

Le matériau peut être étudié à l'échelle atomique (imagerie des colonnes atomiques) grâce au mode haute résolution. La transformée de Fourier des images obtenues permet d'obtenir des

informations sur la structure cristallographique des oxydes et les relations d'épitaxie entre les différentes couches s'il en existe.

Les analyses MET effectuées sur les échantillons référence, traités thermiquement, implantés proton et implantés xénon avant et après oxydation ont été réalisées par M. Sennour à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (ENSMMP).

3.3. Spectroscopie de Masse des Ions Secondaires (SIMS)

3.3.1. Principe

La spectrométrie de masse des ions secondaires est une technique qui consiste à bombarder la surface de l'échantillon à analyser avec un faisceau d'ions lourds. L'impact de ces ions possédant une énergie de quelques keV produit l'émission d'ions secondaires caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon.

Dans le cadre de cette étude, la séparation des éléments en fonction de leur rapport masse sur charge (m/z) est effectuée à l'aide d'un secteur magnétique et le détecteur utilisé pour convertir le courant ionique en courant électrique est un multiplicateur d'électrons. Les données sont ensuite traitées afin d'obtenir un profil de composition des éléments choisis en fonction du temps d'abrasion. La Figure 41 présente les principaux éléments qui constituent un SIMS.

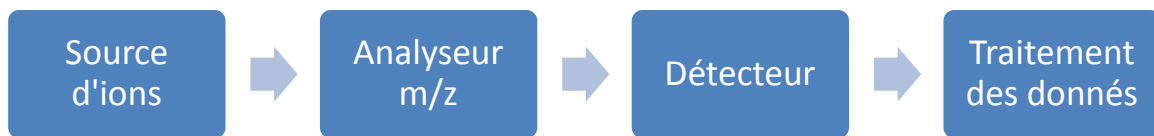


Figure 41 : Principaux éléments d'un spectromètre de masse de type SIMS.

3.3.2. Analyse

Le SIMS utilisé est un appareil de type CAMECA IMS 7f présenté sur la Figure 42. Le faisceau d'ions primaire est constitué d'ions Cs^+ avec une intensité de 5 nA et une énergie d'impact de 15 keV. Ce faisceau balaye une surface de $150 \times 150 \mu\text{m}^2$ et la zone d'analyse est réduite, grâce à différents diaphragmes, à un cercle de $33 \mu\text{m}$ de diamètre. Le SIMS utilisé possède l'option « Beam Blanking » qui permet de stopper l'abrasion pendant l'analyse en masse. Le temps total d'analyse est donc supérieur au temps d'abrasion. Cette fonction est très utile pour des couches fines puisqu'elle permet de réduire la durée d'abrasion entre la mesure de la première masse et celle de la dernière. Cette option a été utilisée pour toutes les analyses effectuées dans le cadre de cette étude.

L'analyse SIMS a été utilisée dans ces travaux pour comprendre le mécanisme d'oxydation et plus précisément pour étudier le transport de l'oxygène et de l'hydrogène dans les couches d'oxydes grâce à des marqueurs isotopiques. En effet, le SIMS permet d'étudier les isotopes tels que l'oxygène 18 et le deutérium grâce à l'analyse en haute résolution en masse. Les conditions expérimentales utilisées permettent d'obtenir une résolution de $\Delta m/m = 1999$ et ainsi de séparer ^{18}O de ^{16}OD et de $^{16}\text{OH}_2$, ^{18}OD de $^{16}\text{OD}_2$ et D de H_2 .

L'ensemble de ces analyses ont été effectuées par F. Jomard du Groupe d'Etude de la Matière Condensée (GEMaC), UMR CNRS et Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines (UVSQ).

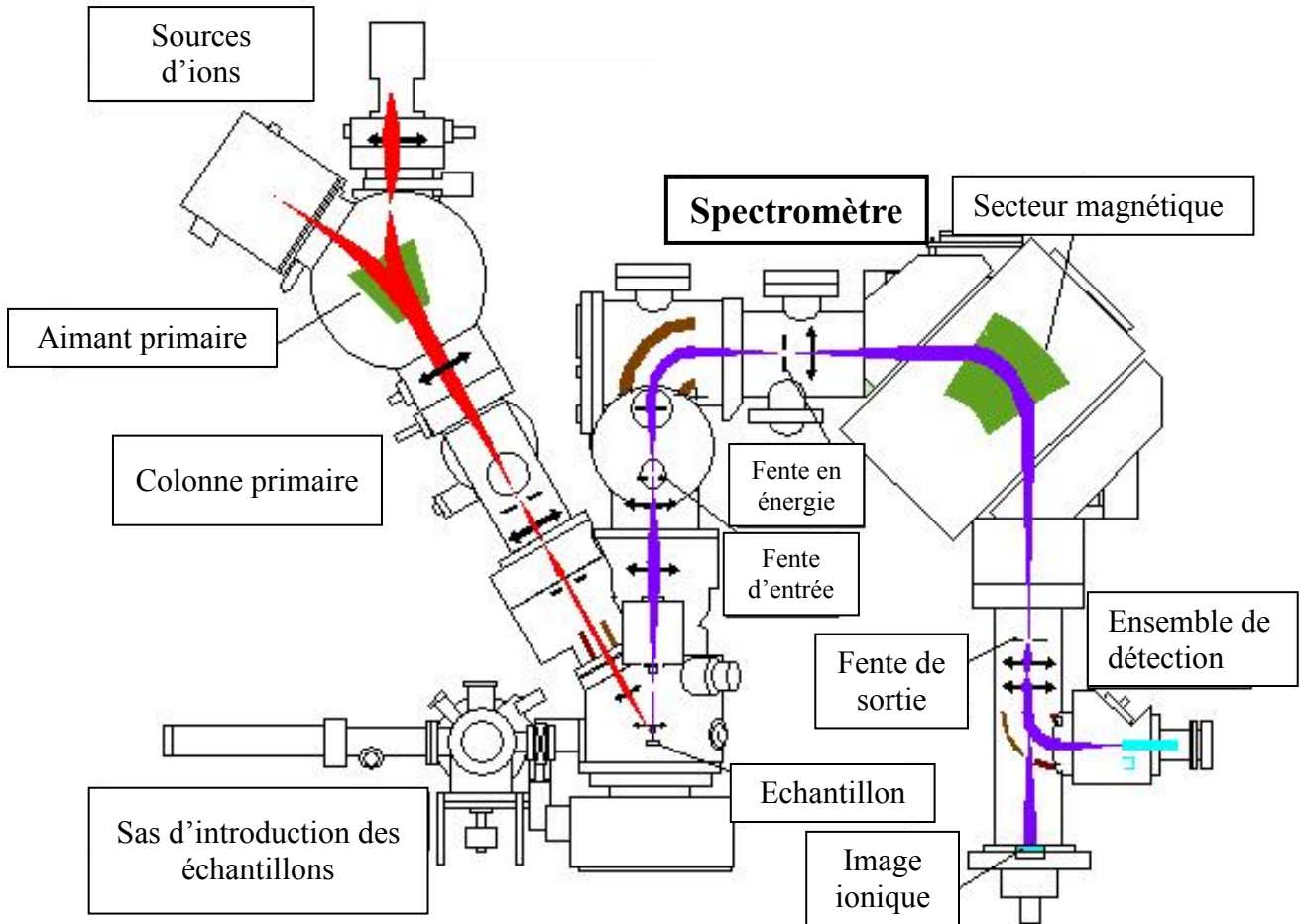


Figure 42 : Schéma représentatif du SIMS CAMECA IMS 7f et de ses différents composants.

3.4. Spectrométrie à décharge lumineuse : SDL

3.4.1. Principe

La spectrométrie à décharge lumineuse (SDL) est une technique d'analyse permettant de réaliser des profils de concentration sur des échantillons solides et d'analyser simultanément un grand nombre d'éléments. Cet appareil est composé d'une lampe à décharge connectée à une alimentation électrique, d'un spectromètre optique et d'un système d'acquisition des données.

Un plasma d'argon est créé par l'application d'une décharge entre l'anode en cuivre et l'échantillon qui joue le rôle de cathode. Les atomes arrachés à la surface de l'échantillon par la décharge appliquée sont ensuite excités par un plasma d'Argon. Lorsqu'ils retournent à leur état fondamental, ils émettent des photons dont la longueur d'onde est caractéristique des atomes d'origine.

3.4.2. Analyse

Les analyses SDL ont été effectuées en collaboration avec M. Tabarant au Laboratoire d'Ingénierie des Surfaces et Lasers (LISL) du CEA Saclay. L'appareil utilisé est de type GD-profiler-2 de chez Horiba Jobin Yvon. Le générateur radio-fréquence dont dispose cet appareil permet d'effectuer des mesures d'extrême surface car il est immédiatement stable. L'appareil est équipé d'un polychromateur et d'un monochromateur. Le polychromateur permet d'analyser 23 éléments de longueur d'onde fixe alors que le monochromateur est utilisé pour choisir une autre longueur d'onde que celles imposées par le polychromateur. La lampe à décharge travaille avec une pression partielle d'argon estimé à 800 Pa. Le diamètre de la cathode en cuivre est de 4 mm et la puissance imposée est de 40 W.

La SDL a été principalement utilisée dans cette étude pour caractériser la présence d'hydrogène dans le matériau après oxydation. Afin de ne pas être gêné par la présence d'hydrogène résiduel dans la chambre d'analyse, une méthode d'analyse du deutérium par SDL a été mise en place. La mise en œuvre de cette méthode est présentée dans le chapitre 5.

3.5. Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)

3.5.1. Principe

La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS de l'anglais : Rutherford Backscattering Spectroscopy) est une technique qui consiste à envoyer des ions $^4\text{He}^+$ à la surface de l'échantillon. Après interaction avec les atomes de la cible, ces hélions sont rétrodiffusés avec une énergie moindre. L'énergie de ces particules rétrodiffusées dépend uniquement de :

- la masse de l'atome cible et celle du projectile,
- du pouvoir d'arrêt et de l'épaisseur de la matière sondée.

La masse et l'énergie de l'ion incident avant collision étant connues, la mesure de la perte d'énergie découlant de l'interaction entre l'ion incident et l'atome cible permet de déterminer la nature de l'atome cible et sa localisation en profondeur dans l'échantillon.

3.5.2. Analyse

Les analyses RBS ont été réalisées en collaboration avec S. Vaubillon (INSTN : Institut National des Sciences et Techniques Nucléaire) au laboratoire JANNuS du CEA Saclay. L'accélérateur Van de Graaf permet de créer un faisceau d'ions $^4\text{He}^+$ de 0,5 mm de diamètre d'une énergie de 2 MeV. La Figure 43 présente la configuration de l'appareil et indique que les particules rétrodiffusées sont détectées avec un angle de 150° .

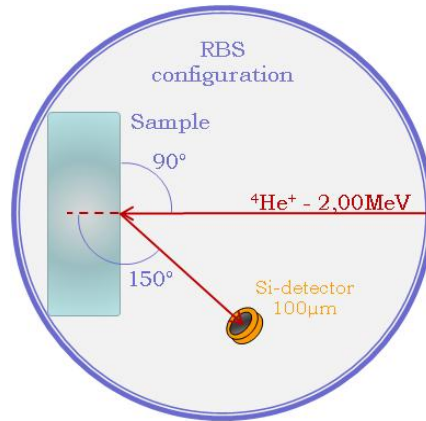


Figure 43 : Configuration de l'analyseur en mode RBS.

L'étalonnage des canaux en énergie est effectué avec une référence en aluminium recouverte d'un dépôt d'or/palladium d'épaisseur connue. Grâce à cette étape, on obtient un spectre en nombre de coups en fonction de l'énergie des particules. Ce spectre contient une information sur la distribution en profondeur des éléments constitutifs de la cible.

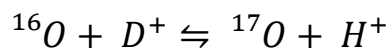
L'analyse des spectres RBS est faite de façon itérative à partir de la composition initiale de l'échantillon et en ajustant la teneur en oxygène pour faire correspondre le spectre calculé à celui obtenu expérimentalement. Le logiciel utilisé pour le traitement des spectres est SIMNRA.

Dans le cadre de cette étude, l'analyse par RBS a été utilisée pour analyser des dépôts d'or servant à repérer l'interface entre les deux couches d'oxydes (interne et externe). Cette méthode a été développée afin d'étudier les cinétiques d'oxydation et sera présentée en détails dans le chapitre 4.

3.6. Analyse par réaction nucléaire

3.6.1. Principe

L'analyse par réaction nucléaire (NRA de l'anglais : Nuclear Reaction Analysis) est une technique qui consiste à envoyer des deutons D^+ à la surface de l'échantillon. Dans le cadre de ces travaux, on s'intéresse à la réaction entre ces ions et les atomes d'oxygène présents dans l'échantillon analysé :



Cette réaction, appelée $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$, va engendrer l'apparition d'oxygène de masse 17 et l'émission d'un proton. L'énergie du proton émis, caractéristique de cette réaction, est de 1258 keV dans les conditions expérimentales de cette étude. La détection de ces protons émis permet d'obtenir un pic autour de cette énergie. L'intégrale de ce pic dépend du nombre d'atomes d'oxygène présent dans l'échantillon. L'analyse des spectres NRA se fait de la même façon que pour les spectres RBS : avec le logiciel SIMNRA en ajustant le spectre calculé sur celui obtenu expérimentalement.

3.6.2. Analyse

Les analyses NRA ont été réalisées en collaboration avec S. Vaubailon au laboratoire JANNuS du CEA Saclay. L'accélérateur Van de Graaf permet de créer un faisceau d'ions D^+ de 1 mm de diamètre et ayant une énergie de 900 keV. La Figure 44 présente la configuration de l'appareil et indique que les protons émis sont détectés avec un angle de 150° . La présence d'un film de Mylar ($C_{10}H_8O_4$) de $12\ \mu m$ d'épaisseur est nécessaire pour empêcher les deutons pouvant être rétrodiffusés d'atteindre le détecteur.

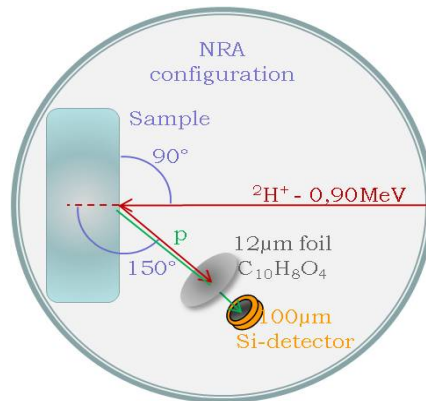


Figure 44 : Configuration de l'analyseur en mode NRA.

L'étalonnage des spectres en énergie et en intensité se fait grâce à des échantillons de tantale oxydés présentant une épaisseur d'oxyde (Ta_2O_5) connue. Ainsi, on obtient un spectre donnant l'intensité du signal associé aux protons produits par la réaction nucléaire, proportionnelle au nombre d'atomes d'oxygène présents dans l'échantillon, en fonction de l'énergie. Dans cette étude, la mesure de la quantité d'oxygène a été utilisée pour déterminer l'épaisseur totale d'oxyde présent sur l'échantillon (en supposant que la couche d'oxyde soit compacte et uniforme). Les résultats de ces analyses ont été utilisés pour l'étude de la cinétique d'oxydation présentée dans le chapitre 4.

De plus, il est à noter que la NRA et la RBS sont deux techniques qui permettent d'analyser une surface couvrant plusieurs milliers de grains d'alliage. Ces techniques permettent ainsi d'obtenir une cinétique d'oxydation qui soit compatible avec l'échelle des phénomènes de corrosion généralisée et de s'affranchir des variations locales d'épaisseur d'oxyde liées à l'orientation des grains du substrat (cf chapitre 1 § 3).

Chapitre 3 : Caractérisation des oxydes formés

L'objectif de ce chapitre est de décrire l'oxyde formé sur l'échantillon de référence en termes de morphologie, de structure et de composition et de comparer les résultats obtenus aux observations faites sur l'échantillon traité thermiquement, implanté proton et implanté xénon.

Afin de caractériser la couche d'oxyde formée sur chaque échantillon exposé au milieu primaire, deux techniques d'analyses ont été utilisées : la microscopie électronique à balayage pour effectuer des images de surface et définir la taille et la densité des cristallites de la couche externe, et la microscopie électronique en transmission, en coupe transverse, pour déterminer la composition, la structure et la morphologie des deux couches d'oxyde.

Tous les échantillons caractérisés par MET ont été exposés au milieu primaire à 325°C pendant 600 h alors que les observations MEB ont été réalisées à différentes durées d'oxydation. A cause des modifications effectuées sur la boucle à recirculation, l'échantillon traité thermiquement a été oxydé dans l'autoclave statique en titane.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à la description de la couche d'oxyde formée sur l'échantillon de référence : sa composition, sa morphologie et sa structure.

Dans une deuxième partie on s'intéressera aux effets de la microstructure initiale de l'alliage sur la couche externe formée en comparant les échantillons traités thermiquement et implantés à celui utilisé comme référence. Les mêmes échantillons seront comparés dans le troisième paragraphe de ce chapitre afin d'étudier cette fois-ci l'effet des différents traitements sur les propriétés de la couche interne.

Ce chapitre se terminera par un bilan des différents effets des défauts sur les propriétés de la couche d'oxyde formée sur les aciers inoxydables austénitiques en milieu primaire des réacteurs à eau sous pression.

1. Echantillon de référence

Comme cela a été indiqué dans le chapitre 1, l'oxyde formé sur un acier inoxydable en milieu primaire à 325°C a une structure duplex. Le but de cette partie est de confirmer et de compléter la description de la couche d'oxyde présentée dans les études précédentes. La composition, la morphologie et la structure de la couche externe et de la couche interne seront décrites grâce à des observations microscopiques.

1.1. Description de la couche externe

1.1.1. Morphologie

La description de la morphologie de la couche externe a été réalisée à partir d'observations au MEB des surfaces des échantillons oxydés. Ces observations ont notamment permis de voir la distribution des cristallites composant la couche externe à la surface des échantillons et de déterminer leur taille et leur densité.

Les images MEB de la surface de l'échantillon de référence après 600 h d'exposition sont présentées dans la Figure 45. Ces observations ont révélé une couche externe discontinue et hétérogène avec deux types de zones différentes : image a) et b) de la Figure 45. La présence de cristallites de formes polyédriques en surface formant une couche externe discontinue est en accord avec la littérature.

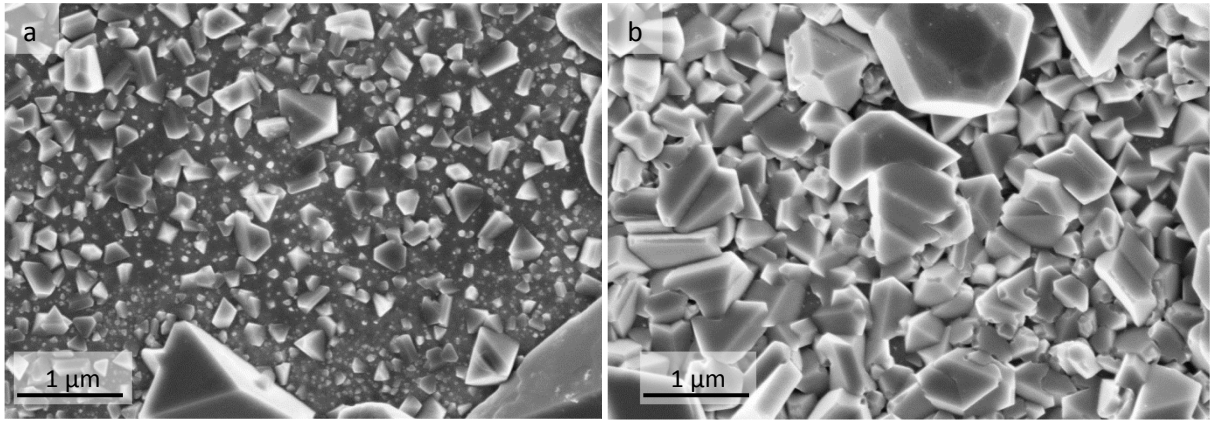


Figure 45 : Observations par MEB de surface de l'échantillon de 316L de référence exposé 600 h en milieu primaire à 325°C : a) zone 1, b) zone 2 montrant l'hétérogénéité de distribution des cristallites.

La méthode employée pour évaluer la dimension des cristallites et leur nombre est présentée sur la Figure 46. Elle est basée sur la méthode des intersections de Heyn^[Hey03] utilisée pour mesurer la taille de grains. Cinq traits de 5 µm ont été tracés de manière aléatoire sur une image MEB (x 20000). Chaque cristallite coupant chaque trait a été comptée et mesurée. La dimension prise en compte est la distance commune entre le trait tracé et la cristallite. Ainsi la taille moyenne et le nombre moyen de cristallites ont été déterminés pour chaque bande de 5 µm. Le densité de cristallites a été obtenue de la manière suivante :

$$d = \left(\frac{n}{5}\right)^2$$

Avec d la densité en cristallites par µm² et n le nombre moyen de cristallites sur un trait de 5 µm.

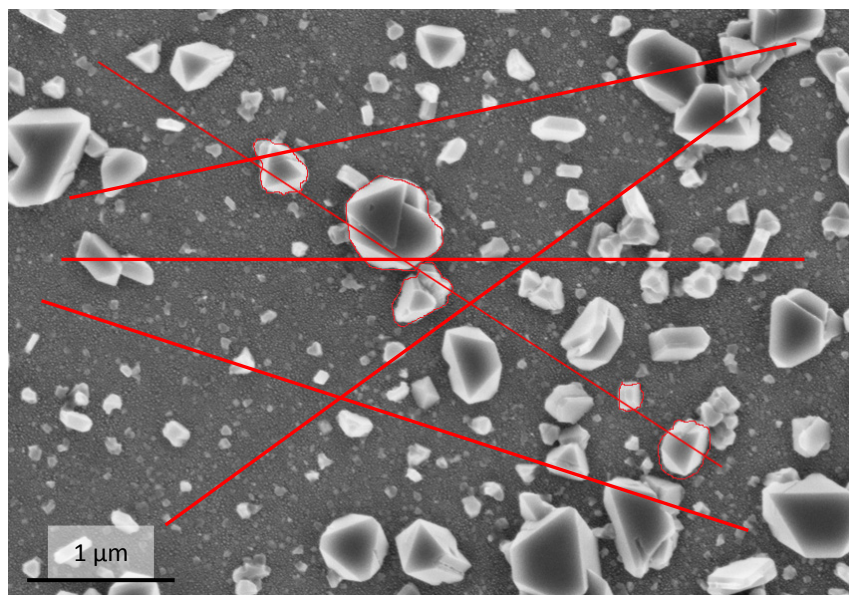


Figure 46 : Image MEB montrant la méthode utilisée pour déterminer la taille et la densité de cristallites.

Dans le cas de l'échantillon de référence exposé 600 h au milieu primaire, il a été montré que la répartition des cristallites était hétérogène : l'évaluation de la taille et de la densité des cristallites a donc été réalisée et moyennée à partir de plusieurs images MEB. La méthode présentée ci-dessus a permis d'estimer la taille moyenne des cristallites à 250 nm et leur densité à 7 par micromètre carré pour l'échantillon de référence oxydé 600 h.

1.1.2. Composition et structure

La composition et la structure de la couche externe ont été obtenues par différentes observations effectuées en coupe transverse par MET. En effet, la structure a été étudiée par diffraction des électrons et la composition par des profils EDX. La Figure 47 présente une image MET en coupe de l'échantillon de référence après 600 h d'oxydation en milieu primaire (a) et le profil EDX associé (b). Cette observation permet de confirmer la présence d'un oxyde duplex.

La couche interne étant enrichie en Cr par rapport à la couche externe et à l'alliage sous-jacent, le signal correspondant à cet élément (I_{Cr}) varie significativement aux interfaces oxyde externe/oxyde interne et oxyde interne/alliage. De part et d'autre de ces interfaces, une intensité moyenne du signal correspondant au Cr peut être définie, dans la couche externe (I_{Cr}^{ext}), dans la couche interne (I_{Cr}^{int}) et dans l'alliage sous-jacent (I_{Cr}^{al}). L'interface entre la couche externe et la couche interne (respectivement la couche interne et l'alliage sous-jacent) a été positionnée à une profondeur $P_{interface}$ définie par la relation $I_{Cr}(P_{interface}) = 0,5 \times (I_{Cr}^{int} - I_{Cr}^{ext})$ (respectivement $I_{Cr}(P_{interface}) = 0,5 \times (I_{Cr}^{int} - I_{Cr}^{al})$). Cette méthode permettant de délimiter les interfaces a été utilisée dans toute la suite de ces travaux (quelle que soit la technique d'analyse utilisée pour établir les profils de composition).

Dans le cas présenté sur la figure 3-b), la méthode retenue pour positionner les interfaces permet de montrer que la couche externe est riche en Fe ce qui est en accord avec la littérature. La composition moyenne des cristallites a été évaluée en pourcentage atomique à : 28% en Fe, 63% en O, 6% en Ni et 3% en Cr.

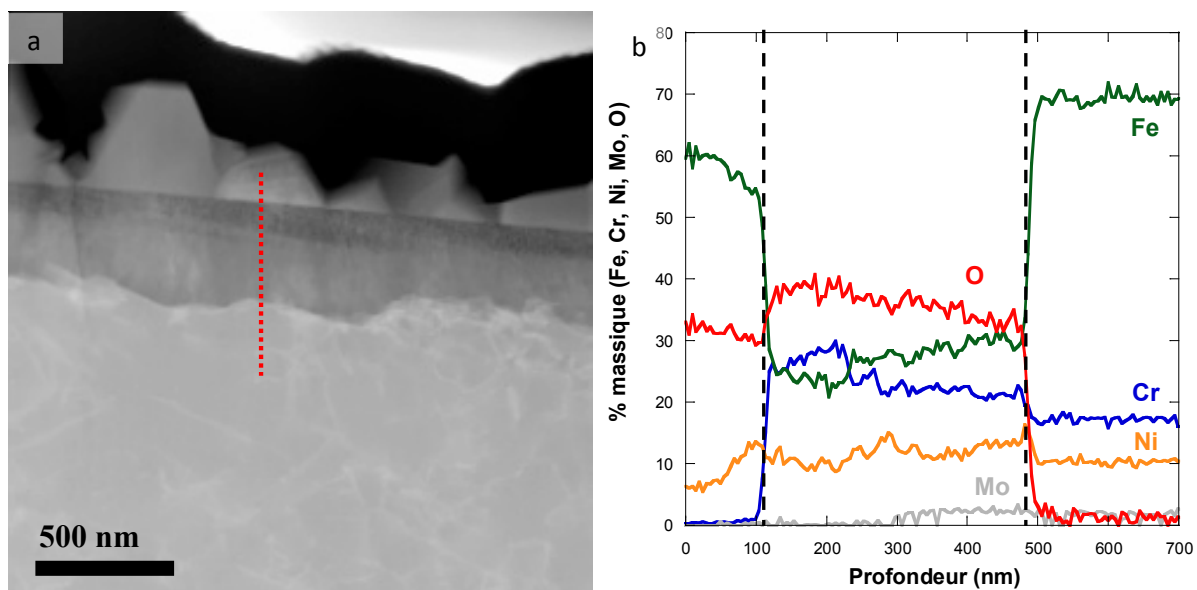


Figure 47 : a) observation MET en coupe de l'échantillon de 316L de référence après 600 h d'exposition en milieu primaire à 325°C, b) Profil EDX effectué le long de la ligne rouge présentée sur la Figure 47-a).

La Figure 48 présente deux images MET (a, c) associées à deux clichés de diffraction (b1, d1) respectivement obtenus selon l'axe de zone [110] et [111]. Ces clichés ont permis de montrer que la structure de la couche externe était de type spinelle.

L'ensemble des résultats obtenus pour l'échantillon de référence sont en accord avec la littérature puisqu'ils ont mis en évidence une couche externe discontinue composée de cristallites riche en fer de structure spinelle.

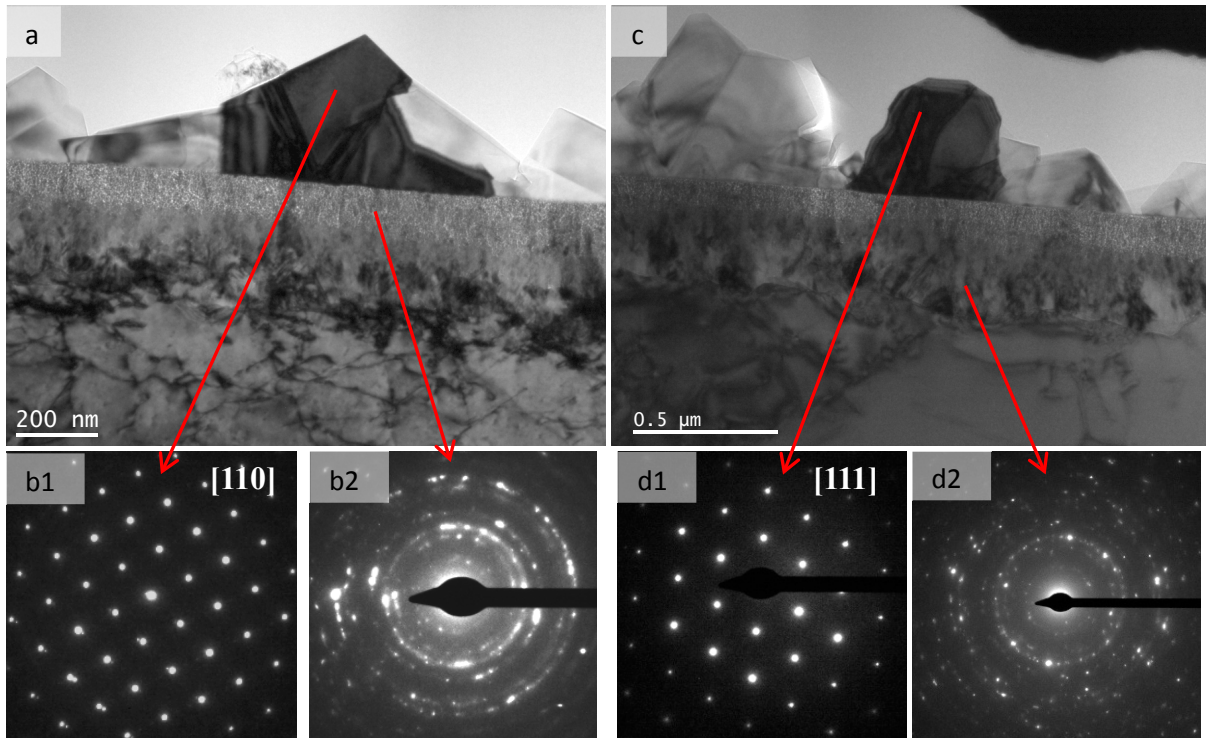


Figure 48 : Observations MET d'une coupe transverse de l'oxyde formé sur un acier inoxydable 316L après 600 h d'oxydation en milieu primaire à 325°C a) Image en mode champ clair b) clichés de diffraction associés (b1 : couche externe, b2 : couche interne), c) Image en mode champ clair dans une autre zone d) clichés de diffraction associés (d1 : couche externe, d2 : couche interne).

1.2. Description de la couche interne

1.2.1. Morphologie et structure

Le paragraphe précédent a permis de vérifier que la couche d'oxyde avait une structure de type duplex et de décrire la couche externe. Ce paragraphe est consacré à la deuxième partie de l'oxyde : la couche interne. La Figure 49 met en évidence une couche interne continue et duplex dans le cas d'un acier inoxydable austénitique exposé 600 h en milieu primaire à 325°C. En effet, deux zones peuvent être distinguées dans cette partie de l'oxyde : la sous-couche supérieure qui paraît poreuse et mesure environ 100 nm et la sous-couche inférieure d'environ 200 à 250 nm d'épaisseur qui présente des grains plus gros que la partie supérieure de la couche interne. La Figure 48 présente plusieurs clichés de diffraction de la couche interne (b2, d2) et montre que les deux sous-parties de cette couche sont polycristallines et que leur structure est de type spinelle.

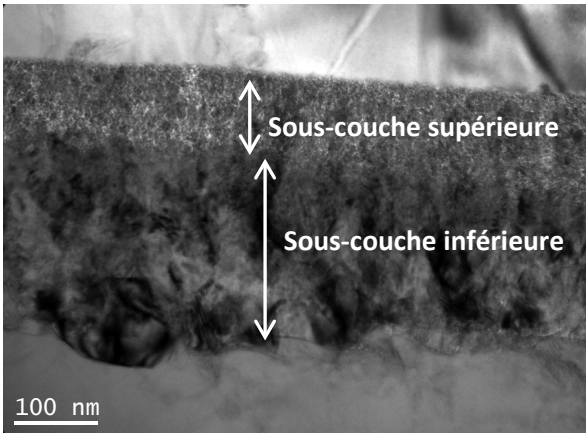


Figure 49 : Observation MET en coupe transverse de la couche d'oxyde interne formée sur un acier inoxydable austénitique 316L après 600 h d'exposition en milieu primaire à 325°C.

1.2.2. Composition

Le profil EDX présenté sur la Figure 47 a également été utilisé pour déterminer la composition de la couche interne en pourcentage atomique: 17% en Fe, 63% en O, 6% en Ni et 14% en Cr. La couche interne est enrichie en Cr et appauvrie en Fe par rapport à la couche externe (cf. §1.1.2). La composition en éléments métalliques (Fe, Cr, Ni et Mo) de la couche interne a été recalculée en ne prenant en compte que ces quatre éléments afin de pouvoir la comparer à la composition de l'alliage. Ces résultats sont récapitulés dans le Tableau 9 et confirment l'enrichissement en chrome de la couche interne évoqué dans la littérature. Un faible enrichissement en nickel à l'interface oxyde/alliage a été établi sur le profil de composition de l'échantillon de référence (cf. Figure 47). Cet enrichissement est cohérent avec ce qui avait été observé dans la littérature ^{[Per13], [Kru11], [Ter05]}.

Tableau 9: Comparaison de la composition en éléments métalliques de l'alliage 316L de référence et de la couche interne formée en milieu primaire à 325°C obtenue à partir du profil EDX présenté dans la Figure 47.

	Cr	Fe	Ni	Mo	Cr+Fe+Ni+Mo
% massique dans la couche interne	0,36	0,44	0,18	0,02	1,00
% massique alliage	0,17	0,70	0,11	0,02	1,00

La différence de morphologie entre les deux sous-couches de la partie interne de l'oxyde semble correspondre à deux zones de composition différentes comme le montre la Figure 50 sur laquelle les deux parties de la couche interne sont séparées par un trait pointillé blanc. En effet, la sous-couche supérieure est plus riche en Cr qu'en Fe alors que dans la sous-couche inférieure, c'est l'inverse. De plus, un léger enrichissement en molybdène apparait dans la sous-couche inférieure.

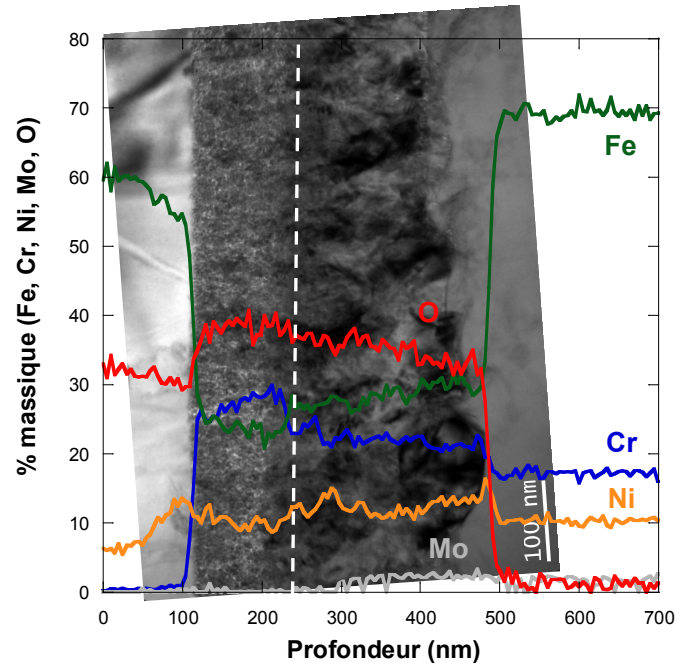


Figure 50 : Observation MET en coupe de l'échantillon de 316L de référence après 600 h d'exposition en milieu primaire à 325°C associé au profil EDX.

1.3. Bilan

L'ensemble des résultats évoqués dans les paragraphes 1.1 et 1.2 concernant l'oxyde formé sur un acier inoxydable de type 316L exposé 600 h au milieu primaire des REP à 325°C ont permis d'aboutir à plusieurs conclusions. Tout d'abord, la couche d'oxyde a une structure duplex : un oxyde externe composé de cristallites riches en Fe et une couche interne continue, polycristalline et enrichie en Cr. De plus, les deux parties de l'oxyde ont une structure de type spinelle. La couche interne présente deux sous-couches ayant des morphologies et des compositions différentes et un faible enrichissement en nickel a été observé dans l'alliage sous-jacent à l'oxyde. La Figure 51 présente un schéma récapitulatif de la morphologie et de la structure de l'oxyde formé sur l'échantillon de référence après 600 h d'oxydation en milieu primaire.

Ce bilan permet de confirmer les résultats de la littérature évoquant un enrichissement en nickel dans l'alliage sous-jacent, une couche d'oxyde duplex composée d'une couche interne enrichie en Cr et de cristallites riches en Fe ayant toutes les deux une structure de type spinelle. Cependant, les deux sous-couches de la couche interne ayant une morphologie et une composition différente n'avaient jamais été signalées. Une étude thermodynamique ne prenant en compte que la possible formation de composés binaires et ternaires de l'oxygène à partir des seuls éléments Fe, Cr, Ni et O (cf. annexe 1) a été réalisée afin de déterminer les domaines de prédominance des oxydes en terme de pouvoir oxydant, en fonction de la température. Cette étude montre qu'hormis l'oxyde de nickel NiO, tous les oxydes considérés (FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Cr_2O_3 , FeCr_2O_4 , NiCr_2O_4 , NiFe_2O_4) sont susceptibles de se former, le plus stable étant Cr_2O_3 . Dans le cas des aciers inoxydables de type 316L exposé en milieu primaire, la présence de chromine n'a pas été observée. Cependant, la succession des deux couches d'oxyde semble refléter l'ordre des domaines de prédominance des chromites et des

ferrites vis-à-vis du pouvoir oxydant puisqu'il a été observé une couche interne de type chromite mixte de nickel et de fer et une couche externe de ferrite de nickel.

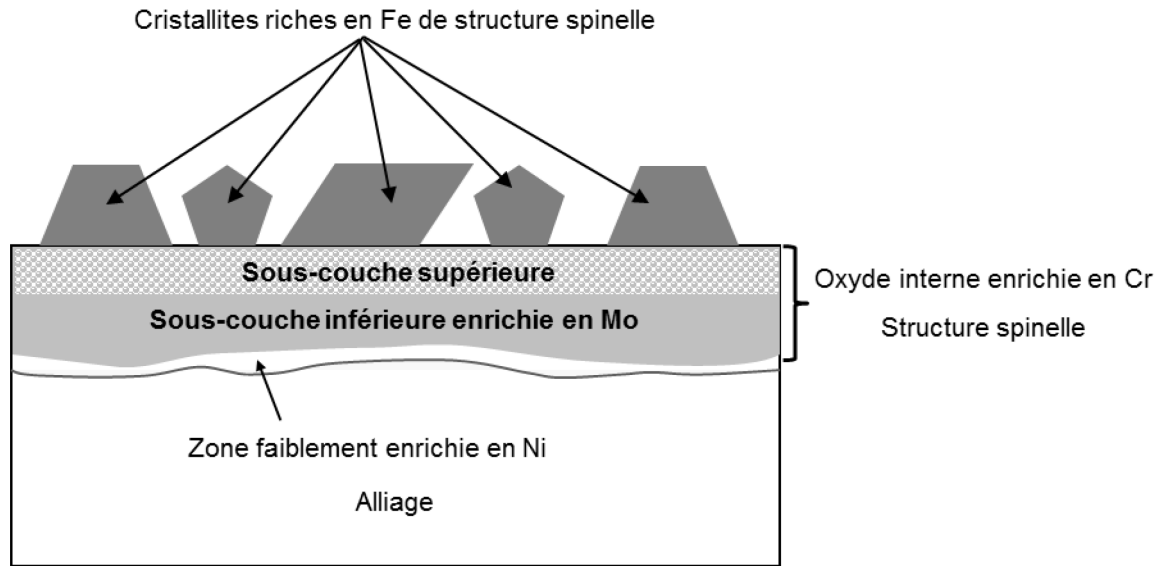


Figure 51 : Schéma récapitulatif de la morphologie et de la structure de la couche d'oxyde formée sur un acier inoxydable austénitique exposé 600 h en milieu primaire REP à 325°C.

2. Effet des défauts sur la couche d'oxyde externe

Le premier paragraphe de ce chapitre a permis de décrire l'oxyde formé sur un acier inoxydable en milieu primaire en termes de morphologie, de structure et de composition grâce à différentes techniques de microscopies. Le but de cette partie est de comparer les résultats précédents avec ceux obtenus sur le même acier ayant subi un traitement visant à augmenter ou à diminuer la densité de défauts. L'objectif est d'étudier, dans un premier temps, l'effet des défauts présent dans le substrat sur la formation des cristallites de la couche externe.

2.1. Taille et densité des cristallites

La Figure 52 montre des images MEB de la surface des échantillons après 600 h d'oxydation en milieu primaire et indique que les cristallites présentent une morphologie polyédrique quelle que soit la microstructure initiale. Ces observations montrent que les échantillons ayant subi un traitement présentent moins de cristallites que la référence et que leur taille est plus faible. L'échantillon implanté proton semble avoir la densité de cristallites la plus faible et l'échantillon traité thermiquement présente une couche externe dont les cristallites sont de petite taille. Pour chaque échantillon présenté dans le chapitre 2 (traité thermiquement, implanté xénon et implanté protons) la densité et la taille des cristallites ont été évaluées quantitativement à partir des images MEB de surface à l'aide de la méthode utilisée pour l'échantillon de référence dans le paragraphe 1.1.1. Les résultats sont récapitulés dans le Tableau 10 et comparés à l'échantillon de référence non implanté.

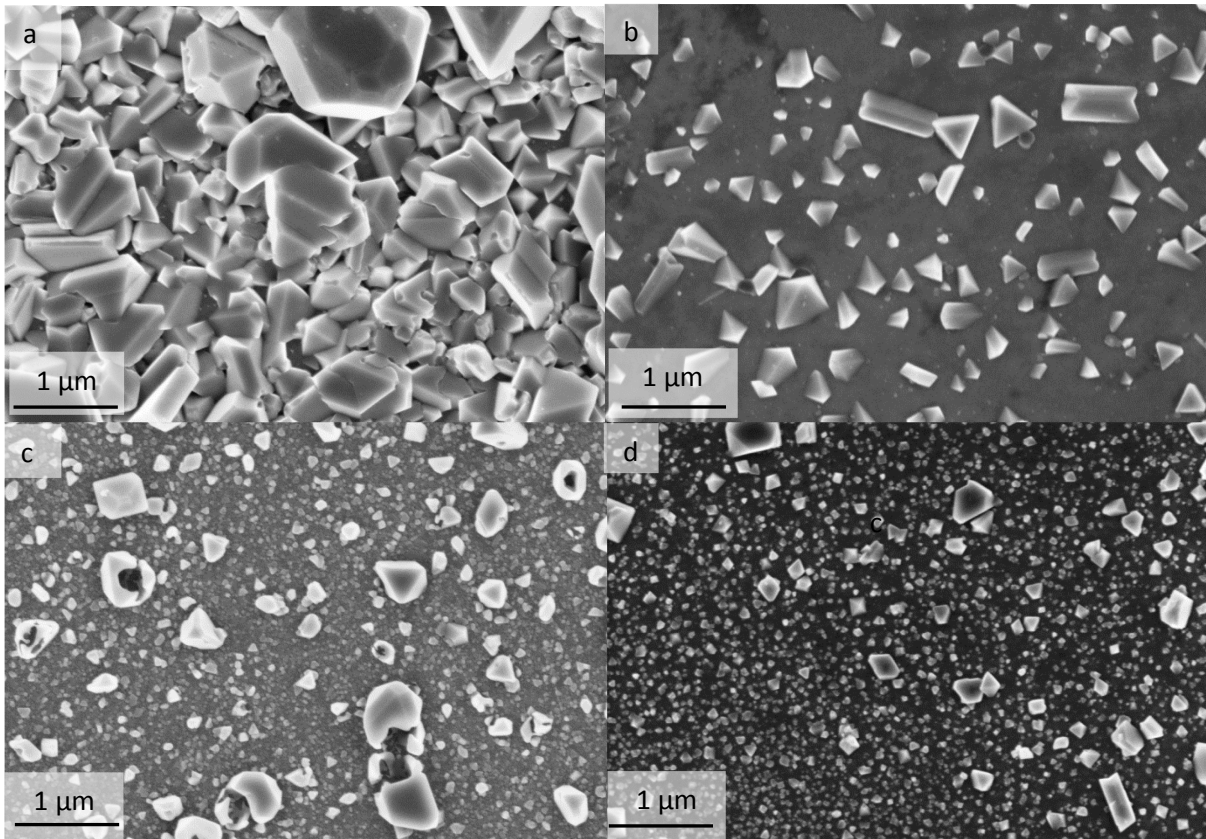


Figure 52 : Observations de la surface des échantillons de 316L par MEB après 600 h d'exposition en milieu primaire à 325°C a) échantillon de référence b) échantillon implanté proton c) échantillon implanté xénon d) échantillon traité thermiquement.

Tableau 10 : Tableau récapitulatif de la densité et de la taille des cristallites pour différents échantillons de 316L exposés 600 h en milieu primaire à 325°C et 155 bars.

Echantillon	Densité (nombre/ μm^2)	Taille (nm)
Référence	7	250
Implanté proton	2	202
Implanté xénon	3	137
Traité thermiquement	10	88

Par rapport à la référence, la densité de cristallites est plus faible pour les deux échantillons implantés mais plus élevée pour l'échantillon traité thermiquement. La taille des cristallites, quant à elle, décroît continument. L'évolution de la densité de cristallites est liée aux processus de germination alors que leur changement de taille est du aux phénomènes de croissance. Cependant, ces deux étapes de formation des cristallites sont notamment liées à la surface libre de germination. Plus les cristallites vont avoir une vitesse de croissance importante plus la surface libre de germination sera faible ce qui engendrera une diminution de la densité de cristallites. Cette hypothèse peut expliquer l'augmentation de la densité de cristallites dans le cas de l'échantillon traité thermiquement. Cependant, cette évolution peut également être liée à l'évolution de la microstructure (augmentation de la taille de grains) et/ou la présence d'un milieu saturé puisque l'essai a été effectué dans un autoclave statique dans lequel le milieu n'est pas purifié.

Ces constatations révèlent un effet des défauts à la fois sur la germination (densité) et sur la croissance des cristallites (taille). Il est important de noter que dans le cas des échantillons

implantés xénon, les cristallites ne germent pas directement sur le substrat métallique mais sur un oxyde de 20 nm formé lors de l'implantation (cf. chapitre 2). L'effet des défauts sur la germination est cependant démontré par les différences observées entre l'échantillon de référence, l'échantillon implanté proton et l'échantillon traité thermiquement.

2.2. Composition et structure

La composition de la couche externe de chaque échantillon ayant subi un traitement (implanté proton, implanté xénon et traité thermiquement) a été étudiée par analyse EDX sur une coupe observée par MET. L'ensemble des résultats obtenus est présenté sur la Figure 53, la Figure 54 et la Figure 55. Les interfaces entre la couche interne et la couche externe ont été délimitées par la méthode décrite dans le paragraphe 1.1.2 de ce chapitre et sont repérées par un trait pointillé noir sur les profils EDX. Sur le profil de la Figure 54, une interface supplémentaire a été ajoutée afin de délimiter la couche d'oxyde formée lors de l'implantation qui correspond au pic de chrome se trouvant à environ 70 nm de profondeur. La concentration moyenne de chaque élément présent dans la couche externe est présentée dans le Tableau 11.

Ces résultats montrent qu'une couche duplex est formée quel que soit le type d'échantillon et que la couche externe est composée de cristallites riche en Fe. Cependant, des petites variations peuvent être observées. En effet, l'échantillon de référence et l'échantillon traité thermiquement possèdent une couche externe un peu plus riche en Cr et en Ni que les échantillons implantés.

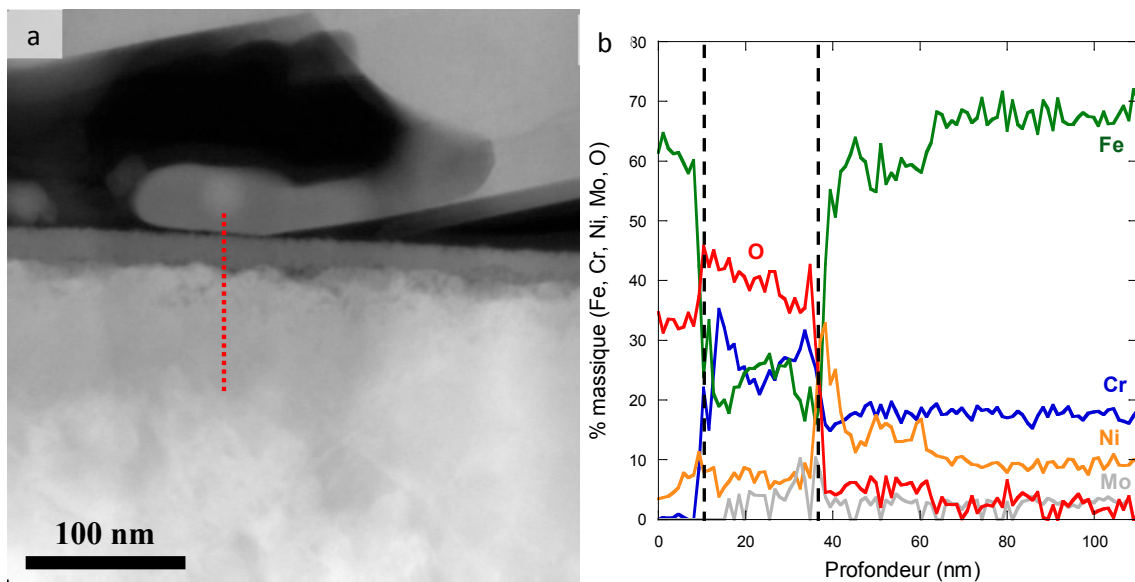


Figure 53 : Observation MET en coupe transverse de l'échantillon de 316L implanté proton après 600 h d'exposition en milieu primaire à 325°C a) image en mode STEM b) Profil EDX effectué le long de la ligne rouge présentée sur la Figure 53-a).

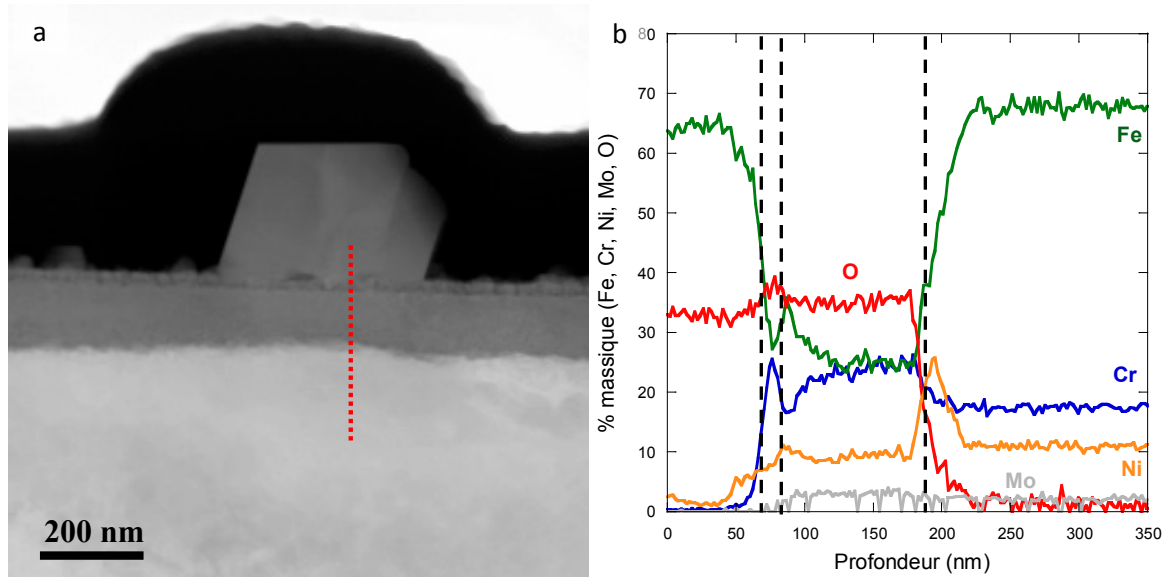


Figure 54 : Observation MET en coupe transverse de l'échantillon de 316L implanté xénon après 600 h d'exposition en milieu primaire à 325°C a) image en mode STEM b) Profil EDX effectué le long de la ligne rouge présentée sur la Figure 54-a).

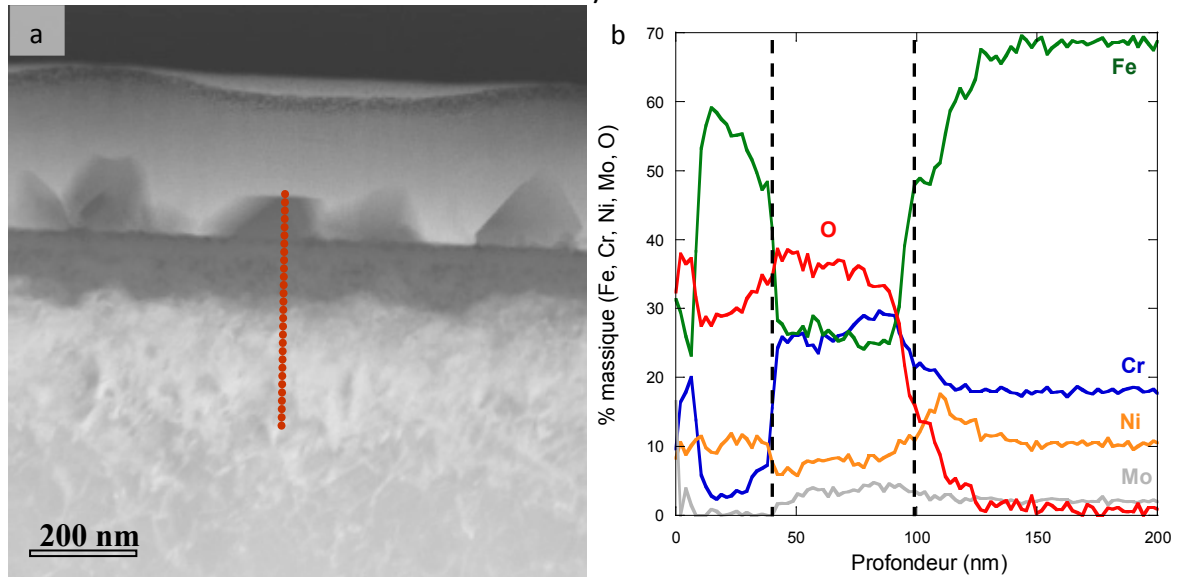


Figure 55 : Observation MET en coupe transverse de l'échantillon de 316L traité thermiquement après 600 h d'exposition en milieu primaire à 325°C a) image TEM b) Profil EDX effectué le long de la ligne rouge présentée sur la Figure 55-a).

Tableau 11 : Récapitulatif de la composition moyenne (exprimée en pourcentage atomique) de la couche externe formé sur un acier 316L après 600 h d'exposition en milieu primaire à 325°C.

Echantillon	Composition % at.			
	Fe	Cr	Ni	O
Référence	28	3	6	63
Implanté proton	32	1	3	64
Implanté xénon	35	0	1	63
Traité thermiquement	26	3	5	66

La structure cristallographique de la couche externe a été déterminée sur une coupe par diffraction électronique ou par imagerie haute résolution. Ces résultats sont présentés dans

l'annexe 2 et ont mis en évidence une structure de type spinelle pour chaque échantillon étudié.

2.3. Bilan

La comparaison des propriétés de la couche externe entre l'échantillon de référence et les échantillons ayant subi un traitement a permis de montrer qu'il n'y avait pas d'effet des défauts sur la structure cristallographique de la couche externe. Cependant, la microstructure initiale semble jouer un rôle sur la germination et la croissance des cristallites puisque des évolutions de taille et de densité des cristallites ont pu être observées. La couche externe se formant par diffusion cationique au sein de la couche interne, les modifications de composition de cette dernière amènent à penser qu'il y a eu modification de ses propriétés. L'influence des défauts sur les caractéristiques de la couche interne va être traitée dans le prochain paragraphe.

3. Effet des défauts sur la couche d'oxyde interne

Le deuxième paragraphe de ce chapitre a permis de mettre en évidence l'effet des défauts sur les cristallites constituant la couche externe. Le but de cette partie est de déterminer si la microstructure créée par implantation joue aussi un rôle sur les propriétés de la couche interne. Dans un premier temps, la morphologie et l'épaisseur de l'oxyde formé sur les échantillons implantés et l'échantillon traité thermiquement seront comparées à l'échantillon de référence. Dans un second temps, les évolutions de composition et de structure de la couche interne seront étudiées.

3.1. Morphologie et épaisseur

La Figure 53, la Figure 54 et la Figure 55 présentent des observations MET en coupe transverse permettant de déterminer l'épaisseur de la couche interne, respectivement pour les échantillons implanté proton, implanté xénon et traité thermiquement. Le Tableau 12 indique les épaisseurs obtenues à partir de ces trois figures. L'incertitude sur ces valeurs a été estimée à 10 %. Ces résultats montrent que quel que soit le traitement effectué à partir de la référence, une diminution de l'épaisseur de la couche interne a été observée après 600 h d'oxydation.

Tableau 12 : Tableau récapitulatif des épaisseurs moyennes de la couche interne formée sur un acier 316L après 600 h d'exposition en milieu primaire déterminées grâce aux images MET.

Échantillons	Épaisseur de la couche interne
<i>Référence</i>	325 nm
<i>Implanté proton</i>	25 nm
<i>Implanté xénon</i>	100 nm
<i>Traité thermiquement</i>	50 nm

La Figure 56 permet de déterminer la morphologie de la couche interne pour chaque échantillon. Les échantillons implanté proton (a) et traité thermiquement (c) présentent une couche interne duplex composée d'une partie compacte en surface, respectivement d'épaisseur égale à 15 et 25 nm et d'une partie granuleuse en dessous, respectivement d'une

épaisseur de 10 et 25 nm. L'échantillon implanté par des ions xénons (b) présente une couche interne granuleuse d'environ 100 nm surmontée d'une couche de 20 nm d'épaisseur présentant de petites cristallites.

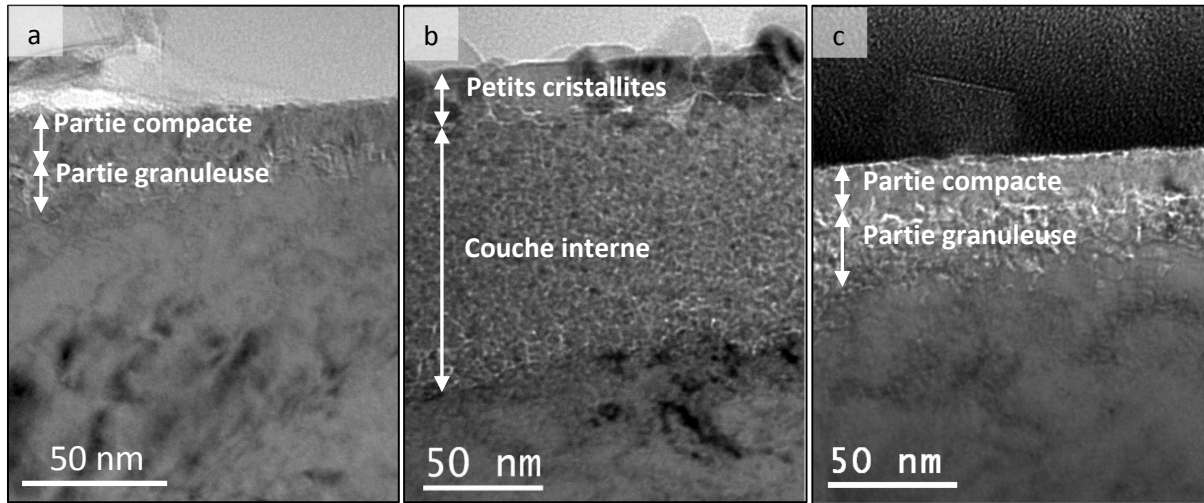


Figure 56 : Image par MET en coupe transverse et à fort grossissement permettant d'observer la morphologie de la couche interne formée sur un acier 316L après 600 h d'exposition en milieu primaire à 325°C a) échantillon implanté proton b) échantillon implanté xénon c) échantillon traité thermiquement.

La Figure 57 qui présente l'échantillon implanté xénon avant et après oxydation permet de faire un lien entre la microstructure avant exposition en milieu primaire et la morphologie de l'oxyde après exposition en milieu primaire. En effet, l'épaisseur de la zone affectée par l'implantation correspond à la profondeur oxydée et l'épaisseur de la couche de petites cristallites coïncide avec celle de l'oxyde formé lors de l'implantation qui semble évoluer en présence du milieu primaire à 325°C. D'après ces observations, l'oxyde formé lors de l'implantation évolue au cours du temps et devient poreux lors de son exposition en milieu primaire à 325°C. De plus, il semble qu'il ne joue aucun rôle protecteur puisqu'il n'empêche pas la formation de couches d'oxyde interne et externe. L'épaisseur de la zone composée de petits cristallites n'est pas prise en compte dans la mesure de l'épaisseur de la couche interne (cf. Tableau 12).

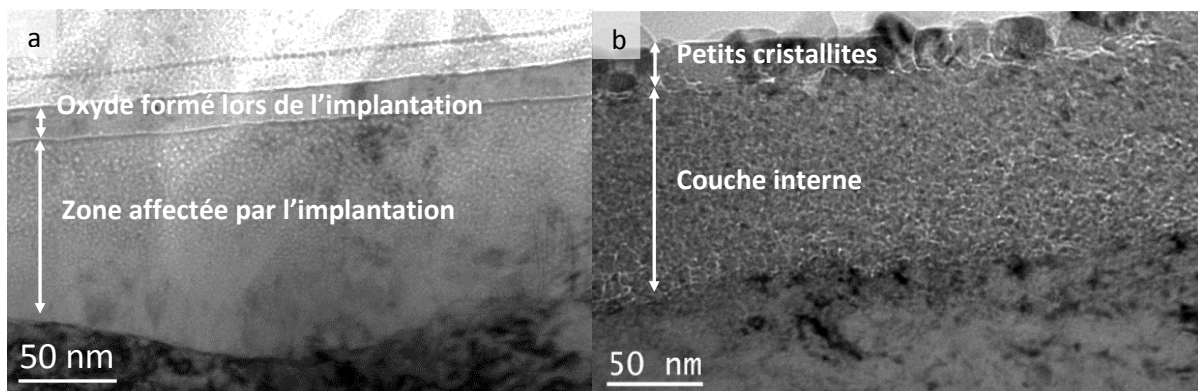


Figure 57 : Observation MET présentant l'échantillon de 316L implanté xénon avant (a) et après 600 h d'exposition en milieu primaire à 325°C (b).

L'ensemble de ces observations montrent qu'il y a un effet des défauts sur la morphologie et l'épaisseur de la couche interne formée sur les aciers inoxydables austénitiques en milieu

primaire des REP. La partie suivante a pour but de déterminer si les défauts créés dans le substrat jouent un rôle sur la composition et la structure de cette couche.

3.2. Composition et structure

De même que pour la couche externe, la structure cristallographique de la couche interne a été caractérisée sur une coupe MET par diffraction électronique ou par imagerie haute résolution et transformées de Fourier associées. Ces résultats sont présentés dans l'annexe 2 et ont mis en évidence une structure de type spinelle pour chaque échantillon étudié. Quelle que soit la microstructure initiale, les échantillons d'aciers inoxydables austénitiques en milieu primaire des REP à 325°C forment un film d'oxyde divisé en deux couches présentant chacune une structure de type spinelle.

La composition a été déterminée en utilisant les profils de composition obtenus par analyse EDX au MET sur des échantillons en coupe transverse et présentés sur la Figure 53, la Figure 54 et la Figure 55 du paragraphe 2.2. Comme expliqué précédemment, les interfaces couche externe/couche interne et couche interne/alliage ont été déterminées grâce au signal du Cr. Ces 3 profils permettent de montrer que comme pour l'échantillon de référence, la couche interne formée sur chaque échantillon ayant subi un traitement est enrichie en Cr. De même, des variations de composition au sein de la couche interne peuvent être visualisées. En effet, dans le cas de l'échantillon implanté xénon, deux parties peuvent être identifiées : une pour laquelle la concentration en fer est supérieure à celle en chrome et une pour laquelle leurs teneurs sont égales. Pour celui ayant subi un traitement thermique, une inversion de cette stratification peut être observée : une partie un peu plus riche en Fe au voisinage de l'interface couche interne/couche externe puis une autre plus riche en Cr au voisinage de l'interface oxyde/alliage. Ces deux zones semblent correspondre aux deux sous-couches ayant une morphologie différente. Une moyenne de la composition massique des éléments Fe, Cr, Ni et Mo a été faite sur un profil entre ces deux interfaces en considérant la somme des pourcentages massiques de ces 4 éléments égale à 100 %. L'incertitude a été évaluée par la loi de Student avec un seuil de confiance de 68% à $\pm t_{\gamma}^k \sqrt{\frac{S}{n}}$, avec $S = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$ la variance et t_{γ}^k le quantile d'ordre γ ($\gamma = 0,16$ pour un taux de confiance de 68%) de la loi de Student à k degrés de liberté ($k = n - 1$, avec n le nombre de valeurs considérées). Les valeurs du quantile utilisées pour déterminer l'incertitude sur la composition sont présentées dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Valeurs du quantile utilisées pour l'évaluation de l'incertitude sur la composition moyenne de la couche interne.

Échantillon	t_{γ}^k
<i>Référence</i>	1,045
<i>Implanté proton</i>	1,063
<i>Implanté xénon</i>	1,047
<i>Traité thermiquement</i>	1,060

Le Tableau 14 présente les résultats obtenus concernant la composition de la couche interne pour les échantillons ayant subi un traitement ainsi que pour la référence. Le rapport $\frac{Cr}{Fe+Ni}$ a été calculé avec son incertitude pour représenter la teneur de l'élément passivant (Cr) en fonction des autres éléments principaux (Fe et Ni). Ce rapport augmente lorsque l'épaisseur de la couche d'oxyde formée diminue. Cependant, l'incertitude ne permet pas de distinguer nettement la teneur en Cr de l'échantillon implanté proton et traité thermiquement. De même, l'échantillon implanté xénon et l'échantillon de référence ont le même rapport $\frac{Cr}{Fe+Ni}$ à l'incertitude près. La concentration en molybdène semble aussi diminuer lorsque l'oxyde est plus épais. Le rapport $\frac{Cr+Mo}{Fe+Ni}$ a donc été déterminé et son incertitude évaluée de la manière suivante :

$$\Delta\left(\frac{Cr+Mo}{Fe+Ni}\right) = \left(\frac{Cr+Mo}{Fe+Ni}\right) \times \left[\frac{\Delta(Cr+Mo)}{(Cr+Mo)} + \frac{\Delta(Fe+Ni)}{(Fe+Ni)}\right].$$

Tableau 14 : Compositions en pourcentage massique recalculées des éléments Cr, Fe, Ni et Mo dans la couche interne d'après les profils EDX réalisés au MET sur une coupe transverse de chaque échantillon de 316L exposé 600 h en milieu primaire à 325°C.

Échantillon	Cr	Fe	Ni	Mo	$\left(\frac{Cr}{Fe+Ni}\right)$	$\Delta\left(\frac{Cr}{Fe+Ni}\right)$	$\left(\frac{Cr+Mo}{Fe+Ni}\right)$	$\Delta\left(\frac{Cr+Mo}{Fe+Ni}\right)$
<i>Implanté proton</i>	43,5	38,6	12,4	5,4	0,85	0,07	1,0	0,1
<i>Traité thermiquement</i>	41,7	41,0	12,0	5,3	0,79	0,03	0,89	0,03
<i>Implanté xénon</i>	36,6	43,3	15,9	4,2	0,62	0,02	0,69	0,03
<i>Référence</i>	36,3	43,9	18,1	1,8	0,59	0,02	0,61	0,02

Certaines tendances peuvent être dégagées de ce tableau. En effet, les deux échantillons présentant une couche interne d'épaisseur inférieure à 50 nm (implanté proton et traité thermiquement) se distinguent de la référence et de l'échantillon implanté xénon (qui possèdent une couche interne d'épaisseur supérieure à 50 nm) par leur composition plus riche en Cr (> à 40%) et moins riche en Ni (< à 15%). De plus, les échantillons implanté xénon et référence se différencient par leur taux de Mo (inférieur à 2,5% dans le cas de la référence). Les rapports $\frac{Cr}{(Fe+Ni)}$ et $\frac{(Cr+Mo)}{(Fe+Ni)}$ ont donc été tracés en fonction de l'épaisseur de la couche interne dans la Figure 58. Ce graphique montre que plus ces rapports sont grands, plus l'épaisseur de la couche interne est faible. Le rapport $\frac{Cr}{(Fe+Ni)}$ ne permet pas de différencier l'échantillon implanté xénon de la référence, or, l'épaisseur de la couche interne est multipliée par 3. Au contraire, le rapport $\frac{(Cr+Mo)}{(Fe+Ni)}$ permet de les différencier et laisse penser que le Cr n'est pas le seul élément à jouer un rôle sur l'effet protecteur de l'oxyde. L'effet de la teneur en Cr et en Mo dans la couche interne et son effet sur l'épaisseur de l'oxyde interne voire externe sera traité dans la partie discussion.

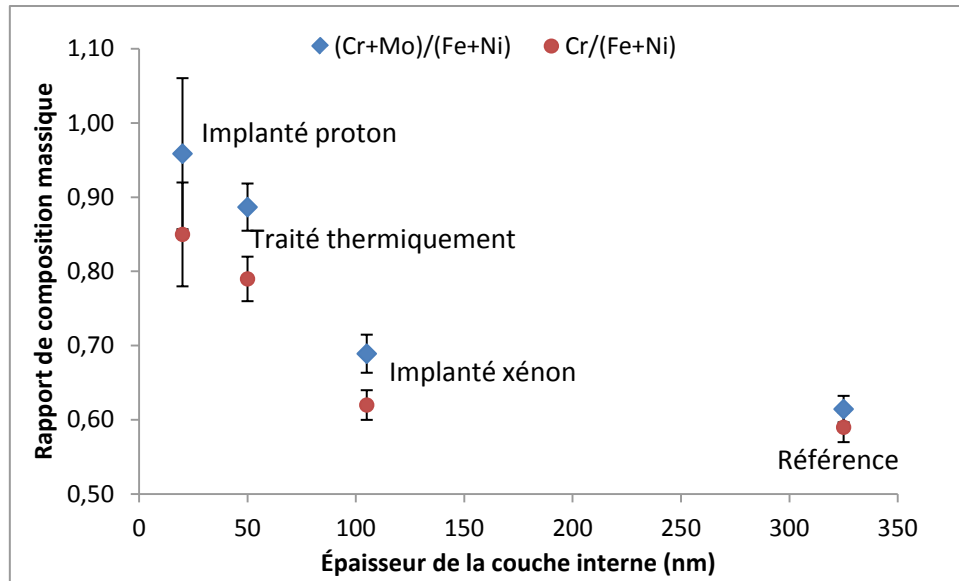


Figure 58 : Rapports $\frac{(Cr+Mo)}{(Fe+Ni)}$ et $\frac{Cr}{(Fe+Ni)}$ dans la couche interne en fonction de son épaisseur après 600 h d'oxydation en milieu primaire à 325°C, pour les 4 types d'échantillons d'acier 316L.

3.3. Bilan

L'ensemble des résultats présentés dans le paragraphe 3 a permis de révéler plusieurs effets des défauts du substrat métallique sur la couche interne formée sur un acier inoxydable austénitique en milieu primaire des REP. Une évolution de la morphologie, de l'épaisseur et de la composition de la couche interne a pu être observée pour chaque type d'échantillons traités par comparaison au cas des échantillons de référence. Plus précisément, une diminution de l'épaisseur de l'oxyde interne ainsi qu'une augmentation du rapport $\frac{(Cr+Mo)}{(Fe+Ni)}$ au sein de cette couche, par rapport au cas de référence, ont été mises en évidence quel que soit le traitement subi par les échantillons.

4. Composition de l'alliage sous-jacent à l'oxyde

Les profils EDX obtenus par MET et présentés sur la Figure 47, la Figure 53, la Figure 54 et la Figure 55 ont permis d'évaluer la composition de la couche d'oxyde et sont utilisés dans ce paragraphe pour étudier la composition de l'alliage sous-jacent à l'oxyde. Pour chaque échantillon, un enrichissement en nickel est visualisé dans l'alliage sous-jacent à l'oxyde et son maximum est indiqué dans le Tableau 15. Cette observation est en accord avec la littérature [Kru11], [Loz09], [Per13], [Sou12], [Ter05]. La teneur en nickel dans cette zone est plus importante dans le cas des deux échantillons implantés.

Tableau 15 : Pourcentage massique maximum de Ni dans l'alliage sous-jacent à l'oxyde après exposition des échantillons de 316L pendant 600 h en milieu primaire REP à 325°C.

Échantillon	Ni
Référence	16,4
Implanté proton	32,8
Implanté xénon	25,8
Traité thermiquement	17,6

5. Bilan du chapitre

5.1. Récapitulatif de l'effet des défauts sur les caractéristiques de la couche d'oxyde formée

Ce chapitre nous a permis de comparer la couche d'oxyde formée sur l'échantillon de référence à celle qui se forme sur les autres états étudiés. Ces observations montrent que la couche d'oxyde formée sur un acier inoxydable austénitique (316L) exposé en milieu primaire des REP à 325°C a une structure de type duplex composée d'une couche interne enrichie en chrome et d'une externe riche en fer quelle que soit la microstructure initiale de l'échantillon (référence, implanté ou traité thermiquement). La structure cristallographique de ces deux couches est systématiquement de type spinelle. Concernant la couche externe, une diminution de la taille, voire même de la densité des cristallites a été observée dans le cas des échantillons implantés et traités thermiquement. Cependant aucune évolution notable de la composition des cristallites n'a été constatée.

La couche interne est divisée en deux sous-couches qui varient, dans la plupart des cas traités ici, en termes de morphologie et de composition. Pour chaque échantillon ayant subi un traitement par rapport à la référence, une diminution de l'épaisseur de la couche interne et une augmentation de son rapport $\frac{(Cr+Mo)}{(Fe+Ni)}$ ont été mises en évidence.

Enfin, l'ensemble des échantillons présente un enrichissement en nickel dans l'alliage sous-jacent à l'oxyde. Cette augmentation de la teneur en Ni est moins importante pour l'échantillon de référence puisque la teneur en Ni maximale ne dépasse pas 17 % en masse alors qu'elle atteint jusqu'à 32 % dans le cas de l'échantillon implanté proton.

Ces résultats, récapitulés dans le Tableau 16, montrent que les défauts jouent un rôle sur la composition et l'épaisseur de la couche interne mais aussi sur la taille et la densité des cristallites de la couche externe.

Tableau 16 : Effet des défauts sur les couches externe et interne formées sur un acier inoxydable de type 316L exposé en milieu primaire à 325°C : comparaison par rapport à l'état de référence (Xe : implanté xénon, H : implanté proton, TT : traité thermiquement).

		Xe	H	TT
Couche externe	taille	↘	↘	↘
	densité	↘	↘	↗
	composition	-	-	-
	structure	-	-	-
Couche interne	épaisseur	↘	↘	↘
	composition	= Cr	+ Cr	+ Cr
		+ Mo	+ Mo	+ Mo
	structure	-	-	-
Alliage sous-jacent	Enrichissement en Ni	+	+	+

5.2. Discussion

5.2.1. Formation et croissance de la couche interne :

Il a été montré dans ce chapitre que l'épaisseur de la couche interne diminue lorsque celle-ci s'enrichit en Cr (cf. Figure 58). Ces résultats semblent cohérents puisque le chrome est connu pour son effet protecteur vis-à-vis de la corrosion. En effet, l'ajout de cet élément dans un alliage est généralement réalisé afin de créer un film passif riche en chrome permettant de ralentir la cinétique d'oxydation. Les résultats concernant le coefficient de diffusion de l'oxygène présentés dans le chapitre 5 permettront de discuter l'effet de la teneur en chrome dans l'oxyde sur l'apport en oxygène et sur l'épaisseur d'oxyde formé.

D'après les résultats présentés dans ce chapitre, il semble que le Mo joue également un rôle sur le caractère protecteur de la couche d'oxyde interne. Celle-ci est d'autant plus fine que le rapport $\frac{(Cr+Mo)}{(Fe+Ni)}$ est élevé (figure 14). Alors que le Cr est souvent considéré comme l'élément responsable de la passivation des aciers inoxydables, le rapport $\frac{Cr}{(Fe+Ni)}$ ne permet pas d'expliquer les différences d'épaisseur observées entre les couches protectrices formées sur les échantillons de référence et implantés par des ions Xe (figure 14). De nombreuses études concernant l'effet du Molybdène sur la piqûration des aciers inoxydables ^{[Ols03], [Mes13]} relatent le caractère bénéfique de cet élément vis-à-vis des processus de corrosion localisée. Cependant, très peu d'études ont été consacrées à l'effet du molybdène sur la corrosion généralisée.

Montemor *et al.* ont étudié l'effet du molybdène en tant qu'élément d'alliage sur des aciers inoxydables exposés sous air pendant 2 h à 250, 350 et 450°C ^[Mon99]. Selon ces auteurs, la présence de cet élément dans l'alliage affecte la composition de la couche interne. La teneur en Cr dans cette couche augmente lorsque l'alliage contient plus de Mo. Cependant, dans notre étude la teneur en Mo dans l'alliage n'est pas variable, ce qui laisse penser que le molybdène ne joue pas uniquement un rôle sur l'approvisionnement en Cr de la couche interne mais aurait également un rôle passivant du fait de son incorporation dans l'oxyde. Montemor *et al.* ^[Mon99] émettent l'hypothèse déjà évoquée par Olefjord *et al.* ^[Ole85] que le molybdène pourrait affecter la structure de défauts de l'oxyde. En effet, l'incorporation de molybdène pourrait jouer le rôle de dopant extrinsèque dans l'oxyde et ainsi modifier ses propriétés semiconductrices. Ce type de modification, susceptible d'affecter les cinétiques de croissance des couches d'oxydes ^[Sar00], peut avoir des conséquences sur leur caractère protecteur. Afin de vérifier le rôle du Mo, il serait intéressant de comparer l'acier 316L à un acier 304L qui ne contient pas de Mo.

5.2.2. Formation et croissance de la couche externe :

Il a également été remarqué dans ce chapitre que la présence de défauts (d'irradiation et/ou métallurgiques) en surface du substrat métallique sous-jacent à l'oxyde affectait la germination et la croissance des cristallites de la couche externe. En effet, comme cela a été évoqué au paragraphe 2.3, la présence de défauts en sub-surface de l'alliage sous-jacent semble modifier les propriétés de la couche interne, et pourrait notamment jouer un rôle sur la

diffusion cationique au sein de cette couche, ce phénomène étant impliqué dans l'édification de la couche externe. Töpfer *et al.* ^[Töp95] ont étudié la diffusion du fer à travers un spinelle de type $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_{3-\delta}\text{O}_4$ (avec δ l'écart à la stœchiométrie) à 1200°C. L'auteur a déterminé deux coefficients de diffusion pour chaque teneur en Cr ($0 \leq x \leq 0,4$) : un pour lequel il considère que les défauts prépondérants sont des lacunes cationiques (cas de la forte pression partielle de dioxygène, p_{O_2}) et un pour lequel les défauts sont majoritairement des cations interstitiels (cas de la faible p_{O_2}). La Figure 59 présente le coefficient de diffusion du fer obtenu par Töpfer *et al.* ^[Töp95], dans le cas où les défauts sont des cations interstitiels, en fonction de la teneur en Cr du spinelle⁶. Il montre que la diffusion du fer est ralentie lorsque la teneur en Cr augmente.

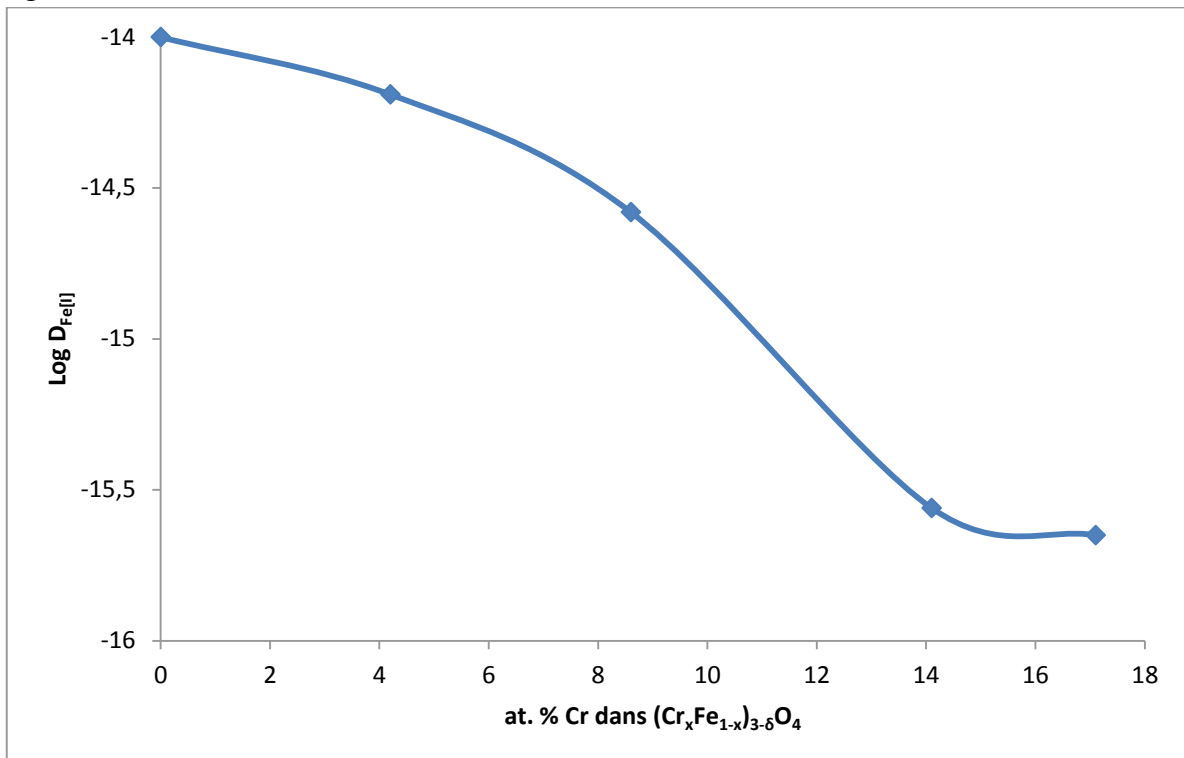


Figure 59 : Coefficient de diffusion du Fe, à 1200°C, au travers une couche de type spinelle de composition $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_{3-\delta}\text{O}_4$ en fonction de sa teneur en Cr, d'après Töpfer ^[Töp95].

En supposant que cette observation soit transposable à 325°C, la différence de densité et de taille de cristallites entre l'échantillon de référence et les échantillons traités pourrait être reliée à l'augmentation de la teneur en Cr dans la couche interne. En effet, l'augmentation de la teneur en Cr diminuerait l'apport en Fe par diffusion cationique permettant de former les cristallites de la couche externe.

5.2.3. Bilan de matière sur le nickel

Concernant la teneur en Ni dans l'échantillon, un éventuel lien entre l'enrichissement en Ni dans l'alliage sous-jacent et la teneur de ce même élément dans la couche externe peut être

⁶ Dans les milieux de type primaire, la p_{O_2} équivalente est très faible (cf. Annexe 1), c'est pourquoi seuls les coefficients de diffusion mesurés dans le cas où les défauts sont des cations interstitiels ont été portés sur ce graphique.

remarqué. En effet, les deux échantillons dont les cristallites présentent la plus faible teneur en Ni sont également ceux qui présentent l'enrichissement le plus marqué dans l'alliage sous-jacent (cf. Tableau 11 et Tableau 15).

Pour pousser plus avant les investigations portant sur les liens entre le transport cationique au sein de la couche interne et les compositions respectives de la couche externe et de l'alliage sous-jacent, il semble nécessaire d'évaluer les concentrations en cations relâchés dans le milieu. En effet, dans cette étude, seuls les cations ayant contribué à l'édification de couche externe sont pris en compte. Or, ce flux ne représente qu'une fraction de la quantité totale de cations ayant diffusé au travers de la couche interne. Des expériences permettant d'évaluer le relâchement des cations en solution avec précision pourraient notamment contribuer à éclaircir le rôle du Cr sur la diffusion cationique au sein de la couche interne.

La division systématique de la couche interne en deux sous-couches, mise en évidence dans ces travaux, n'est pas expliquée à l'heure actuelle. Dans le cas particulier des échantillons implantés aux ions xénon, les résultats présentés dans le chapitre 5 permettront d'apporter des éléments de compréhension quant à l'origine de cette morphologie.

Ce chapitre a permis de décrire la morphologie et la composition de l'oxyde formé pour chaque échantillon ayant été exposé 600 h en milieu primaire à 325°C. Le but du prochain chapitre est de déterminer l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde protectrice en fonction du temps d'exposition.

Chapitre 4 : Cinétique d'oxydation

L'objectif de ce chapitre est d'étudier la cinétique d'oxydation pour chaque catégorie d'échantillon exposée en milieu primaire.

Les échantillons ont été exposés à ce type de milieu pendant 24 à 1500 h. Les résultats présentés dans le chapitre précédent ont montré qu'après 600 h d'exposition, l'épaisseur de la couche d'oxyde formée sur ces aciers pouvait varier entre 20 et 300 nm selon la nature des traitements subis par les échantillons avant essai de corrosion. Une méthode couplant deux techniques d'analyses par faisceaux d'ions (la NRA et la RBS) a été mise en place afin de pouvoir mesurer ces épaisseurs d'oxyde.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à la description de cette méthode d'analyse. Les résultats obtenus seront présentés et comparés à d'autres analyses effectuées par MEB et par MET dans une deuxième partie.

1. Méthode

Le chapitre précédent a permis de confirmer les résultats de la littérature qui décrivaient la couche d'oxyde formée sur les aciers inoxydables austénitiques comme ayant une structure duplex. D'après l'état de l'art, seule la couche interne, enrichie en chrome, est considérée comme étant protectrice vis-à-vis de la corrosion. Ainsi, le but de ce chapitre est d'étudier la croissance de cette couche au cours du temps. Une méthode a donc été mise en place afin de pouvoir différencier les deux couches d'oxyde pour accéder à l'épaisseur de la couche interne. La première étape de cette méthode consiste à évaluer l'épaisseur totale d'oxyde par NRA et la deuxième à déterminer l'épaisseur de la couche externe par RBS.

1.1. Evaluation de l'épaisseur totale d'oxyde

Dans un premier temps, une analyse par réaction nucléaire (NRA, présentée dans le chapitre 2) a été effectuée afin de déterminer la quantité totale d'oxygène et d'en déduire l'épaisseur équivalente totale d'oxyde.

La Figure 60 présente le spectre des protons émis par réaction nucléaire entre le faisceau de deutons incidents (à une énergie de 900 keV) et un échantillon de référence exposé 600 h en milieu primaire à 325°C. Trois pics peuvent être observés et sont associés à trois réactions nucléaires (l'indice 0 correspond à une particule conduisant à un atome à l'état fondamental et l'indice 1 à un atome dans son premier état excité) :

- $^{16}\text{O} (d,p_1)^{17}\text{O}$ et $^{16}\text{O} (d,p_0)^{17}\text{O}$: $^{16}\text{O} + D^+ \rightleftharpoons ^{17}\text{O} + H^+$
- $^{12}\text{C} (d,p_1)^{13}\text{C}$: $^{12}\text{C} + D^+ \rightleftharpoons ^{13}\text{C} + H^+$

L'énergie du proton émis, caractéristique de chacune de ces réactions, est connue (respectivement 1258, 2135 et 2759 keV ^{[Tro02], [Ber05]}) et permet d'étalonner le spectre en énergie.

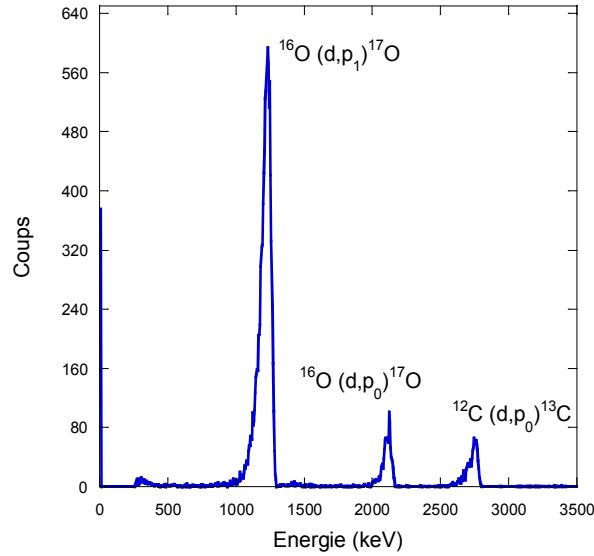


Figure 60 : Spectre étalonné en énergie obtenu par NRA sur un échantillon de référence exposé 600 h en milieu primaire à 325°C.

L'évaluation de la quantité totale d'oxygène est effectuée à partir du pic caractéristique de la réaction $^{16}\text{O} (d,p_1)^{17}\text{O}$ car elle est plus intense grâce à sa section efficace plus grande [Gur04],[Ber05]. L'intensité et l'aire de ce pic étant plus importantes, l'incertitude sur l'évaluation de la teneur en oxygène sera moindre.

L'étalonnage du dosage de l'oxygène a été effectué à partir d'échantillons étalons en tantale recouvert d'une couche de Ta_2O_5 en surface dont l'épaisseur est connue. Les échantillons de référence utilisés dans le cadre de ces travaux ont été réalisés lors de la thèse de Loïc Marchetti [Mar07] d'après la méthode développée par Amsel *et al.* en 1978 [Ams78a], [Ams78b].

La quantification a été effectuée grâce au logiciel SIMNRA [May99] en utilisant la section efficace publiée par Gurbich *et al.* [Gur04]. Lors de chaque nouvelle mesure, deux échantillons de référence ont été analysés afin de déterminer le coefficient permettant d'obtenir la teneur en oxygène par unité de surface à partir des données issues de SIMNRA.

L'épaisseur équivalente totale d'oxyde peut être définie comme l'épaisseur d'oxyde correspondant à la mesure de la quantité d'atome d'oxygène par unité de surface, s'il est supposé que celui-ci est constitué d'une couche de FeCr_2O_4 dense, continue et uniforme. Afin de déterminer cette épaisseur, il est nécessaire de procéder en plusieurs étapes :

- l'intégrale du pic caractéristique de la réaction $^{16}\text{O} (d,p_1)^{17}\text{O}$ est déterminée en utilisant le logiciel SIMNRA (voir l'exemple présenté sur la Figure 61),
- la teneur en oxygène par unité de surface est déduite de la mesure précédente grâce à l'étalonnage,
- l'épaisseur équivalente est calculée via l'expression suivante,

$$e_{\text{eq}} = \frac{q \times M_{\text{FeCr}_2\text{O}_4}}{7 \times \rho_{\text{FeCr}_2\text{O}_4} \times N_A}$$

avec e_{eq} l'épaisseur équivalente de la couche d'oxyde, q la quantité totale d'atomes formant l'oxyde par unités de surface (ici atomes de Fe, Cr et d'O dans les proportions de FeCr_2O_4), N_A le nombre d'Avogadro, $M_{\text{FeCr}_2\text{O}_4}$ la masse molaire de FeCr_2O_4 (223,8 g.mol⁻¹) et $\rho_{\text{FeCr}_2\text{O}_4}$ sa masse volumique (5,06 g.cm⁻³).

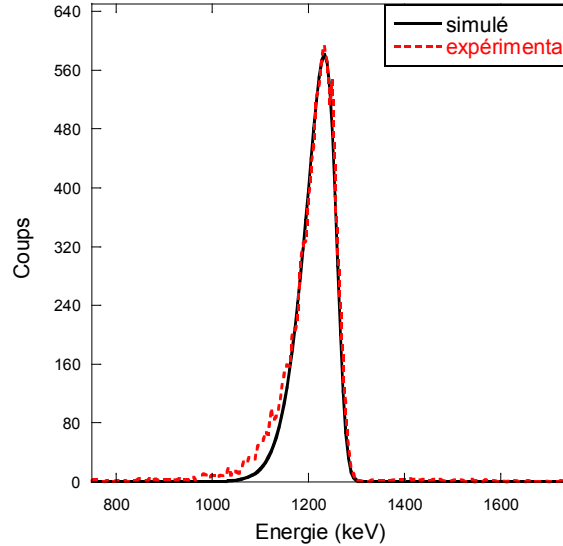


Figure 61 : Spectres expérimental et simulé centrés sur le pic correspondant à la réaction $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$ pour un échantillon de référence exposé 600 h en milieu primaire à 325°C.

La comparaison entre l'analyse et la simulation permet de déterminer par la méthode présentée ci-dessus l'épaisseur équivalente totale d'oxyde formé sur chaque échantillon exposé en milieu primaire. De plus, pour chaque analyse plusieurs pointés ont été réalisés afin de déterminer une incertitude sur la mesure.

1.2. Evaluation de l'épaisseur de la couche externe

Afin d'obtenir l'épaisseur équivalente de la couche externe, un dépôt d'or (supposé inerte vis-à-vis des processus d'oxydation) a été réalisé pour marquer l'interface entre les deux couches d'oxydes se formant sur un acier inoxydable exposé au milieu primaire. En effet, la couche interne ayant une croissance anionique et la couche externe se formant via un mécanisme de diffusion cationique, l'or sera localisé à l'interface entre les deux couches d'oxyde comme le montre la Figure 62. La mesure de la quantité totale d'oxygène par NRA a été présentée dans le paragraphe précédent. L'évaluation de l'épaisseur de la couche externe, par RBS (technique d'analyse présentée au chapitre 2), est expliquée dans cette partie.

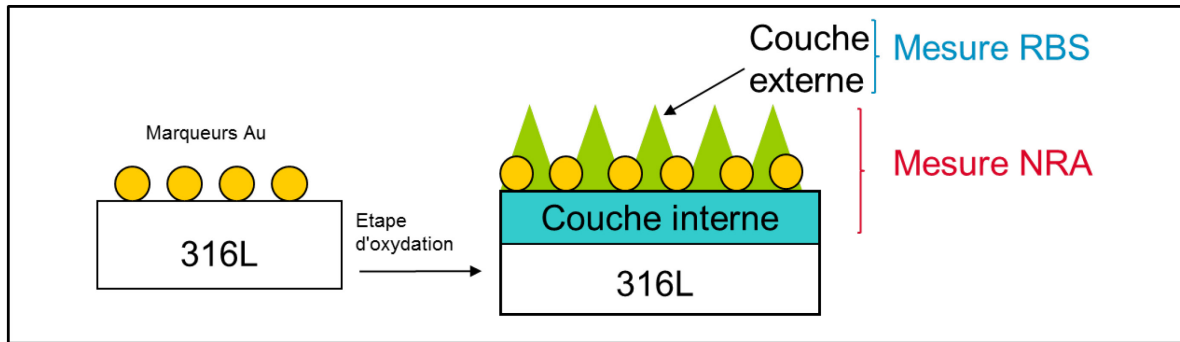


Figure 62 : Schéma expliquant la méthode de détermination de l'épaisseur de la couche interne par couplage de la NRA, de la RBS et d'un marquage à l'or.

Le dépôt d'or a été réalisé de manière à obtenir une couche qui soit la plus fine possible et discontinue afin de permettre le contact entre le milieu et le matériau étudié. Pour cela, un dépôt de 0,5 nm environ (épaisseur estimée via la microbalance à quartz équipant le métalliseur) a été réalisé via un métalliseur EMITECH K975X sous un courant de pulvérisation de 100 nA. La Figure 63 présente l'aspect du dépôt d'or avant et après exposition de l'échantillon au milieu primaire.

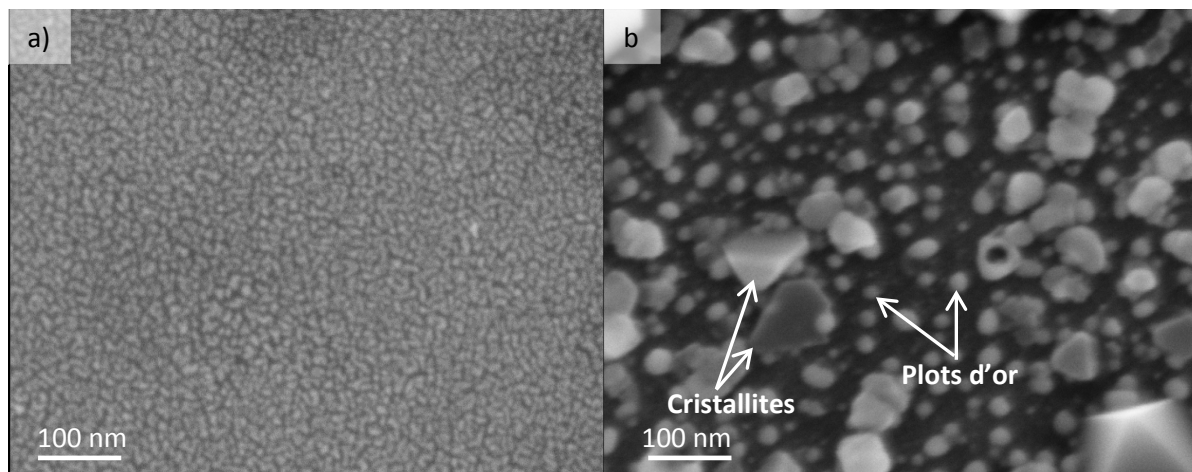


Figure 63 : Observations par MEB du dépôt d'or réalisé sur un échantillon d'acier inoxydable a) avant oxydation b) après une exposition de 120 h en milieu primaire.

L'image (a) de la figure 63 permet de vérifier que le dépôt, qui apparaît en clair, n'est pas continu. L'image (b) montre que le dépôt d'or semble s'agglomérer sous forme de plots sphériques d'environ 10 nm de diamètre lors de l'oxydation en milieu primaire. Des cristallites de la couche externe peuvent également être observées.

L'énergie des hélions rétrodiffusés est caractéristique de l'atome rencontré et de sa localisation en profondeur. Un échantillon d'aluminium recouvert d'un dépôt d'or et de palladium a été utilisé afin d'étalonner le spectre obtenu par RBS en énergie. La Figure 64 présente le spectre obtenu sur un échantillon étalon. Plus l'atome est lourd plus la perte d'énergie de l'hélium rétrodiffusé sera faible : les pics représentatifs de l'Al, du Pd et de l'Au apparaissent donc sur le spectre dans l'ordre croissant du numéro atomique (voir Figure 64). L'aluminium n'est pas représenté par un pic puisque son épaisseur est infinie par rapport à la profondeur de pénétration des hélions. Le front de l'aluminium ainsi que le pic du Pd et de

l'Au, respectivement à 1145, 1738 et 1854 keV ont été utilisés pour étalonner le spectre en énergie.

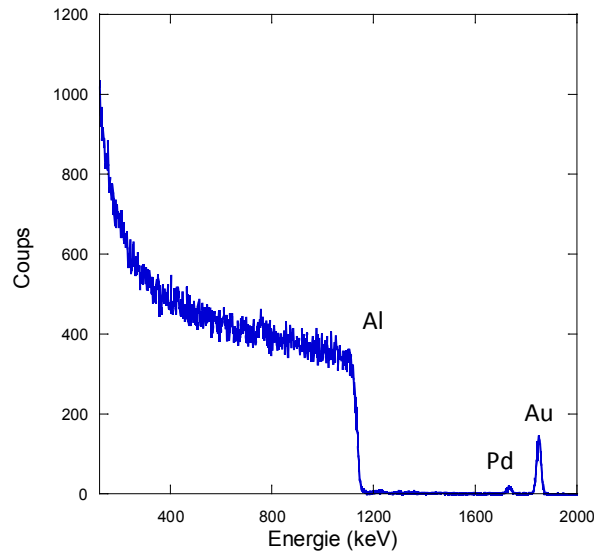


Figure 64 : Spectre RBS issu de l'interaction entre un faisceau d'hélium de 2 MeV et un échantillon d'aluminium recouvert par un dépôt d'or et de palladium.

L'analyse RBS a été utilisée afin de détecter l'or et de le localiser en profondeur après oxydation. En effet, plus la couche d'oxyde se trouvant au-dessus de l'or est épaisse plus l'énergie des ions rétrodiffusés par l'or sera faible. La Figure 65 présente un spectre RBS centré sur le pic caractéristique de la présence d'or à la surface d'un échantillon de référence avant et après 24 h d'oxydation en milieu primaire. Les intensités ont été normalisées au maximum du pic correspondant à l'or car l'épaisseur du dépôt étant très faible des variations significatives d'épaisseur ont été constatées entre les différents dépôts réalisés.

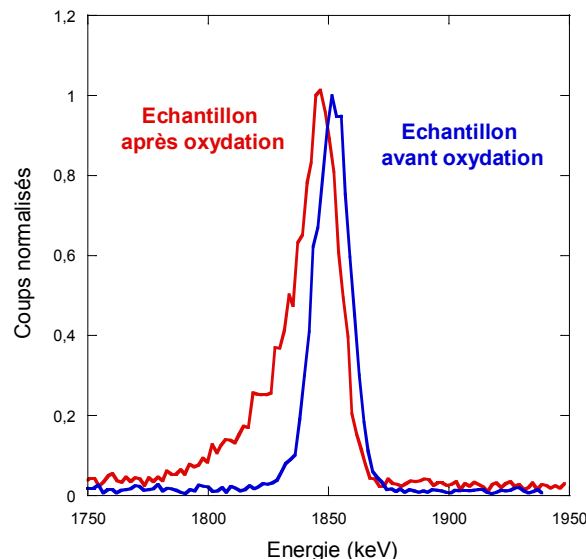


Figure 65 : Agrandissement d'un spectre RBS réalisé sur un échantillon de 316L doré autour du pic caractéristique de la présence d'or ; décalage du maximum du pic avant et après 24 h d'exposition en milieu primaire.

Un décalage du pic caractéristique de l'or vers les énergies les plus faibles ainsi qu'un élargissement du pic est observé. Ce décalage du pic associé à l'or vers les énergies plus faibles traduit la formation d'une couche d'oxyde surmontant le dépôt d'or. L'élargissement

du pic est attribué à la rugosité ou aux hétérogénéités locales d'épaisseur de la couche d'oxyde recouvrant l'or.

Le décalage de ce pic est utilisé pour déterminer l'épaisseur équivalente de la couche se trouvant au-dessus de l'or, grâce au logiciel SIMNRA. La couche d'oxyde surmontant l'or est considérée comme étant un spinelle de type Fe_3O_4 et la quantité d'atome par unité de surface est ajustée afin d'être la plus représentative possible du spectre expérimental. La rugosité engendrée par la formation de la couche externe est ajustée de manière à simuler l'élargissement du pic. La Figure 66 présente une comparaison entre un spectre expérimental obtenu par RBS et un spectre simulé via SIMNRA sur un échantillon d'acier inoxydable de référence et exposé 200 h en milieu primaire à 325°C.

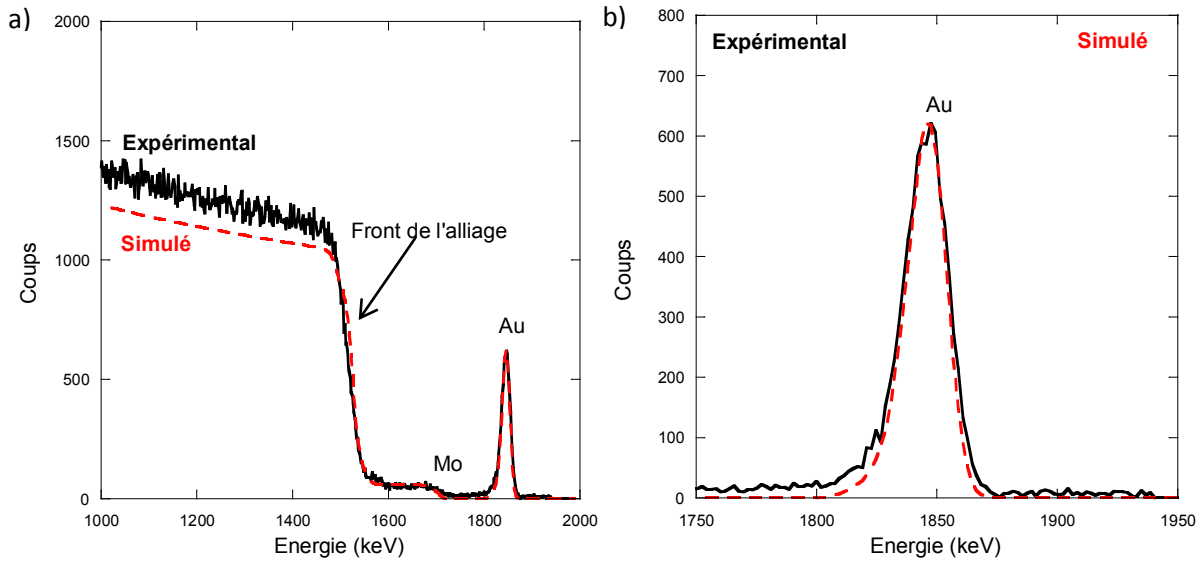


Figure 66 : Spectres RBS (expérimental et simulé) issus de l'interaction d'un faisceau d'hélium de 2 MeV avec un échantillon d'acier inoxydable de type 316L exposé 200 h en milieu primaire à 325°C, a) spectre général b) agrandissement autour du pic correspondant à l'or.

Trois parties peuvent être observées sur ce spectre : le front de l'alliage principalement composé de Fe, de Cr et de Ni, un épaulement lié à la présence de Mo dans l'alliage et le pic d'or se trouvant à environ 1854 keV.

L'épaisseur équivalente d'oxyde externe c'est-à-dire l'épaisseur d'oxyde externe en considérant qu'il est dense, continu et uniforme est déterminée par la formule suivante :

$$e_{eq,ext} = \frac{q \times M_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{7 \times \rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \times \mathcal{N}_A}$$

avec e_{eq} l'épaisseur équivalente de la couche externe, q la quantité d'atomes par unités de surface déterminée par SIMNRA (ici atomes de Fe et d'O dans les proportions de Fe_3O_4), \mathcal{N}_A le nombre d'Avogadro, $M_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ la masse molaire de Fe_3O_4 (231,5 g.mol⁻¹) et sa masse volumique (5,17 g.cm⁻³).

La comparaison entre le spectre expérimental et sa simulation réalisée à l'aide du logiciel SIMNRA permet de déterminer l'épaisseur équivalente d'oxyde externe formé sur chaque échantillon exposé en milieu primaire.

1.3. Bilan

La différence entre l'épaisseur obtenue par NRA et celle obtenue par RBS permet d'obtenir l'évolution de l'épaisseur de la couche interne en fonction du temps. Ainsi, la cinétique de croissance de la couche d'oxyde protectrice peut être étudiée pour chaque type d'échantillon. De plus, ces deux techniques permettent d'analyser une surface couvrant plusieurs milliers de grains d'alliage et ainsi d'obtenir une cinétique d'oxydation qui soit compatible avec l'échelle des phénomènes de corrosion généralisée. Les résultats obtenus sont présentés dans le paragraphe 2.

2. Résultats

2.1. Cinétique d'oxydation obtenue par la méthode NRA/RBS

Les cinétiques d'oxydation déterminées à partir de la méthode décrite ci-dessus sont présentées dans la Figure 67. Seule la cinétique d'oxydation relative aux échantillons traités thermiquement a été déterminée grâce à des images MET en coupe transverse suite à une panne de l'accélérateur permettant de réaliser les analyses par faisceaux d'ions. Pour cela, dix mesures d'épaisseurs de la couche interne ont été effectuées sur 9 images différentes.

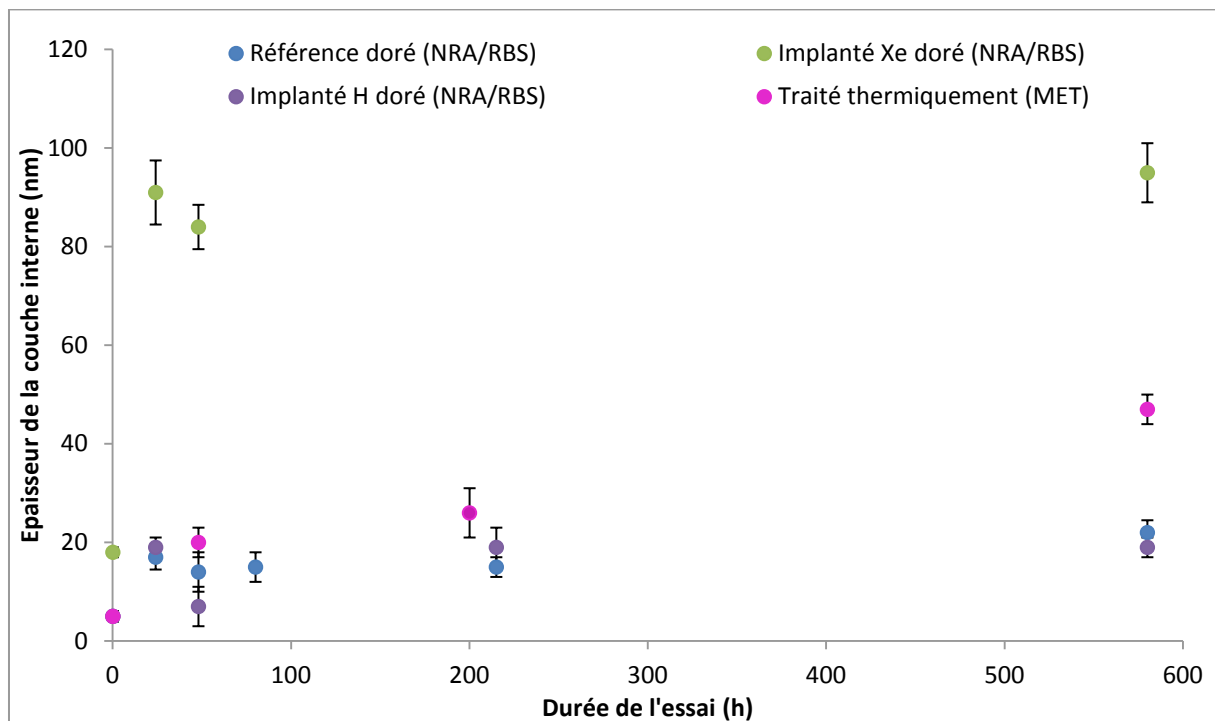


Figure 67 : Cinétiques d'oxydation déterminées soit par analyses couplées NRA/RBS, soit à partir d'observations par MET, sur différents types d'échantillons d'aciers inoxydables exposés à 325°C en milieu primaire.

Pour les échantillons de référence, ainsi que pour les échantillons implantés, ces courbes semblent montrer que l'épaisseur de la couche interne croît fortement durant les 24 premières

heures d'exposition puis évolue peu au-delà de cette durée. Dans le cas des échantillons ayant subi un traitement thermique, la croissance de la couche interne est plus progressive : l'épaisseur de cette couche a été évaluée à 20 nm après 48 h et à 50 nm après 600 h d'exposition en milieu primaire à 325°C.

Les échantillons implantés xénon présentent la couche d'oxyde interne la plus épaisse (environ 90 nm) alors qu'une couche d'environ 20 nm d'épaisseur est mise en évidence sur les échantillons de référence et implantés protons. La comparaison des deux types d'échantillons implantés montre que ces 2 modes d'implantation ont des conséquences différentes sur la cinétique d'oxydation de l'acier inoxydable 316L. Dès les premières 24 h d'exposition, la couche interne formée sur les échantillons implantés au xénon atteint une épaisseur du même ordre de grandeur que la profondeur affectée par l'implantation d'ions (\approx 90 nm). Les défauts créés par ce type d'implantation semblent donc augmenter la sensibilité de l'acier inoxydable 316L à la corrosion généralisée en milieu primaire. A l'inverse, l'influence de l'implantation de protons sur la cinétique de corrosion semble négligeable puisque les cinétiques d'oxydation mesurées sur ce type d'échantillon et sur les échantillons de référence sont tout à fait comparables. Il peut cependant être remarqué que l'épaisseur de la couche d'oxyde formée sur les échantillons de référence dorés après 600 h d'exposition (environ 20 nm) est beaucoup plus faible que les épaisseurs qui ont été mises en évidence sur le même type d'échantillon non revêtu d'un dépôt d'or (de l'ordre de 300 nm), à partir des observations par MET présentées au chapitre 3. Ces différences impliquent donc de vérifier la concordance des résultats obtenus par le couplage des techniques d'analyses par faisceau d'ions et par microscopies électroniques (MEB et/ou MET) afin de vérifier si le dépôt d'or est bien inerte vis-à-vis des cinétiques d'oxydation.

2.2. Cinétique obtenue par MEB et/ou MET

Les caractérisations MET présentées dans le chapitre 3 ont permis de montrer que la couche interne formée sur un échantillon d'acier inoxydable implanté par des ions xénon à 240 keV après 600 h d'exposition en milieu primaire avait une épaisseur de 90 nm ce qui confirme le résultat obtenu sur un échantillon doré et analysé par NRA et RBS comme le montre la Figure 68. Une comparaison similaire peut être faite sur l'échantillon implanté proton : après 600 h d'oxydation, les deux techniques donnent des résultats très similaires avec une couche interne d'épaisseur égale à 20 nm. Pour ces deux types d'échantillons (implantés proton et implantés xénon), la comparaison des deux méthodes permet de valider l'utilisation des faisceaux d'ions pour la détermination des courbes cinétiques. Cependant, il peut être remarqué un écart important entre les valeurs obtenues sur l'échantillon de référence par les deux méthodes : 320 nm au MET et 20 nm par les techniques de faisceaux d'ions. Cette différence peut être due à une couche d'oxyde très hétérogène en épaisseur. En effet, l'analyse par MET étant très locale, la lame a pu être prélevée sur une région de l'échantillon où l'oxyde interne était très épais. La diminution de l'épaisseur de la couche interne observée par NRA/RBS peut également être liée à la présence d'or en surface qui modifierait alors le processus de corrosion.

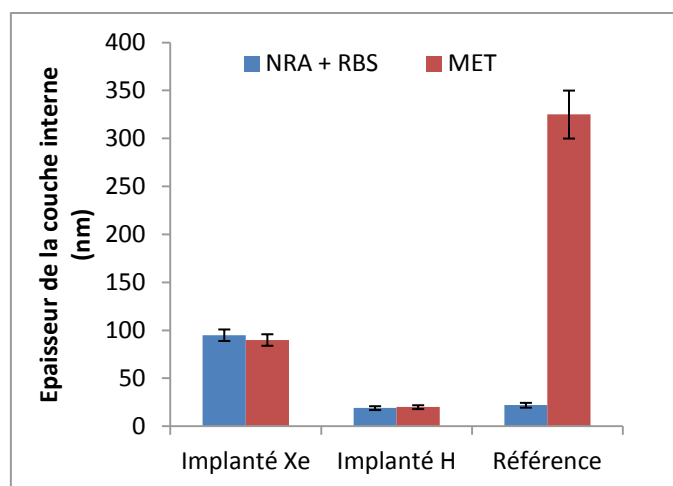


Figure 68 : Comparaison des épaisseurs de couche interne obtenues par MET et par couplage NRA/RBS après 600 h d'exposition en milieu primaire à 325°C.

Plusieurs observations ont été réalisées dans le but de vérifier l'homogénéité de la couche d'oxyde sur un échantillon de référence. La Figure 69 montre une image obtenue par MEB sur une coupe transverse d'un échantillon de référence non doré exposé 600 h en milieu primaire à 325°C. L'épaisseur de la couche interne formée sur les échantillons de référence non dorés étant suffisante pour effectuer des observations MEB en coupe transverse, la cinétique d'oxydation de l'échantillon de référence a été déterminée à l'aide de cette technique et comparée à celle obtenue précédemment par la méthode utilisant les faisceaux d'ions sur la Figure 70.

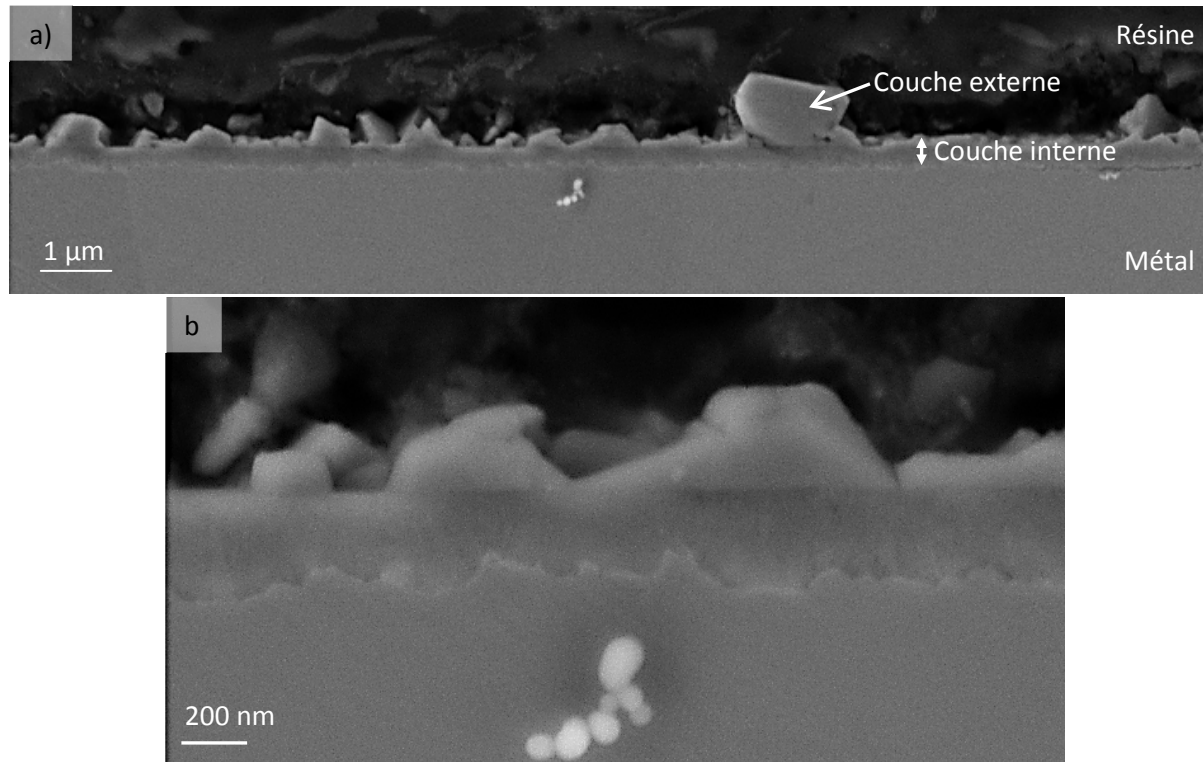


Figure 69 : Observations par MEB sur coupe transverse d'un échantillon d'acier inoxydable austénitique de référence exposé 600 h en milieu primaire à 325°C a) vue générale b) vue agrandie.

Ces observations montrent que, dans l'objectif d'évaluer l'influence du traitement appliqué à l'acier 316L sur sa cinétique d'oxydation en s'affranchissant d'un éventuel effet parasite lié au marquage à l'or, il est préférable de comparer les courbes cinétiques obtenues par NRA et RBS sur les échantillons implantés à celles obtenues respectivement par MEB et MET sur les échantillons référence et les échantillons traités thermiquement.

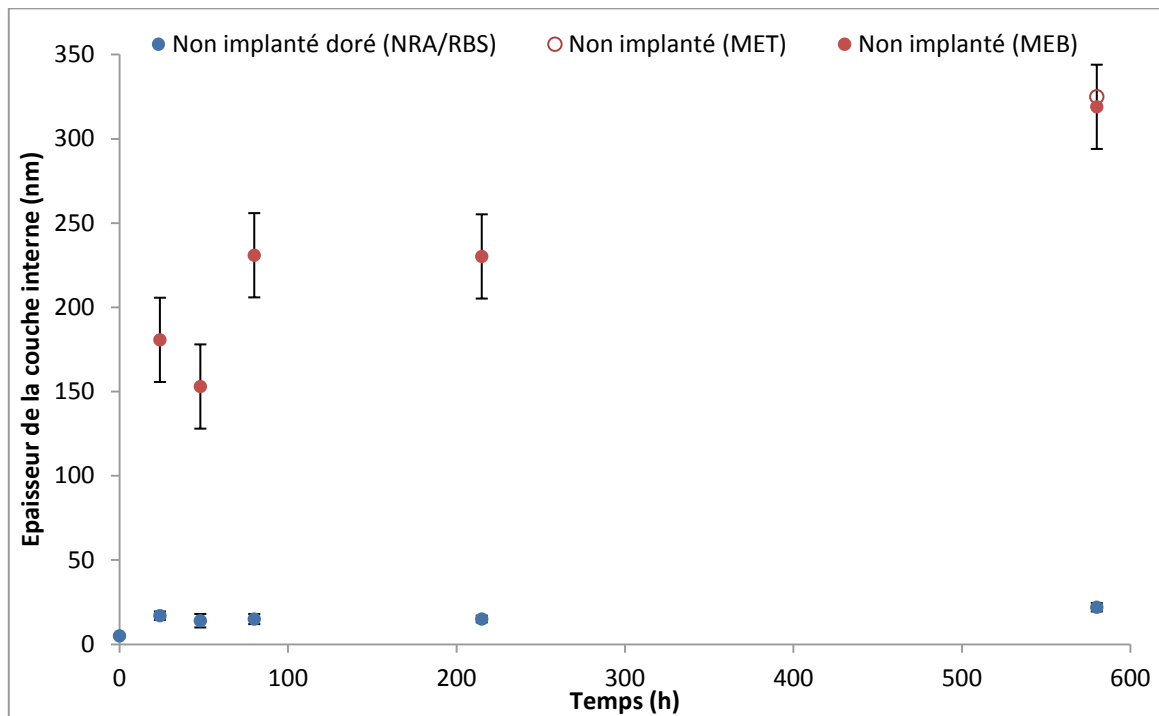


Figure 70 : Cinétiques d'oxydation d'un échantillon de référence d'acier inoxydable exposé en milieu primaire à 325°C. Comparaison entre deux méthodes d'analyses : NRA et RBS sur un échantillon doré et MEB sur un échantillon non doré.

Plusieurs analyses, présentées dans le prochain paragraphe, ont été réalisées afin d'essayer de comprendre pour quelles raisons, une différence est observée entre les deux méthodes sur l'échantillon de référence alors qu'il n'y en a aucune pour les échantillons implantés.

3. L'or : un marqueur inerte ?

Les observations présentées dans le paragraphe précédent amène à penser que l'or joue un rôle sur la croissance de la couche interne dans le cas des échantillons de référence. Les observations par MEB présentées sur la Figure 71 mettent en évidence un effet du dépôt d'or sur la formation de la couche externe se développant sur les échantillons de référence.

En effet, la comparaison de la Figure 71-a et de la Figure 71-b montre que la présence d'or en surface conduit à une diminution de la taille et de la densité surfacique des cristallites de la couche externe.

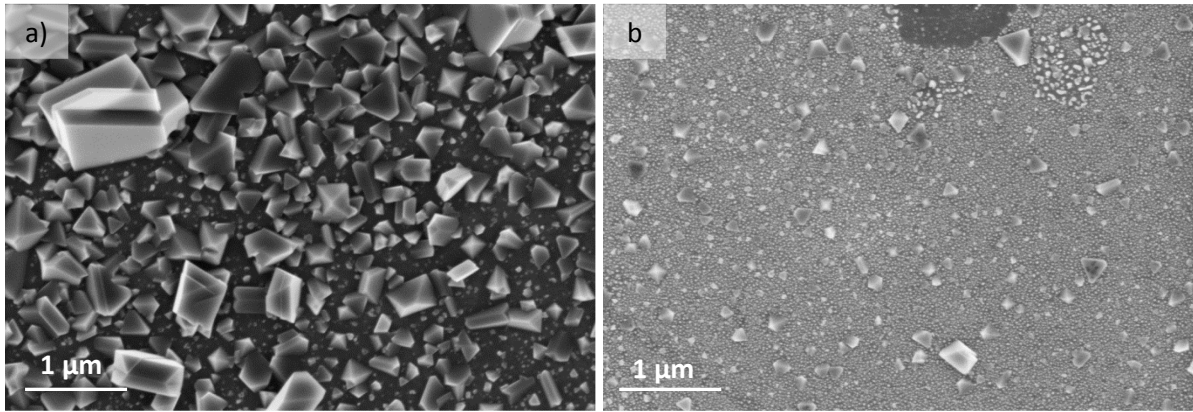


Figure 71 : Observations par MEB de la surface d'un échantillon d'acier inoxydable austénitique de référence exposé 600 h en milieu primaire à 325°C a) partie non dorée b) partie dorée.

Une analyse par MET a été réalisée sur un échantillon de référence doré et exposé 48 h afin d'observer si la présence d'or avait engendré une modification de la morphologie des couches d'oxyde ou de son mécanisme de formation. La Figure 72 montre une image en coupe transverse de cet échantillon. Des cristallites de la couche externe, des plots d'or sphérique ainsi que la couche interne peuvent être visualisés et montrent que l'or ne forme pas une couche continue et se situe bien entre les deux couches d'oxyde. Ceci permet de confirmer que, comme dans le cas des échantillons non dorés, la couche interne croît par un processus de diffusion anionique et que le développement des cristallites de la couche externe est lié à un processus de diffusion des cations à travers la couche interne. La Figure 73 présente une observation par MET de ce même échantillon ainsi que le profil EDX associé. L'image permet d'observer le dépôt d'or en blanc et la couche d'oxyde en noir. L'épaisseur de la couche interne a été évaluée à 11 nm via la méthode de positionnement des interfaces présentée au § 1.1.2. du chapitre 3. Ce résultat confirme la mesure effectuée par NRA et RBS sur un échantillon doré. La comparaison des résultats obtenus via les différentes méthodes utilisées (MEB, MET, NRA, RBS) confirme l'influence de l'or sur la cinétique de croissance de la couche interne, dans le cas des échantillons de référence.

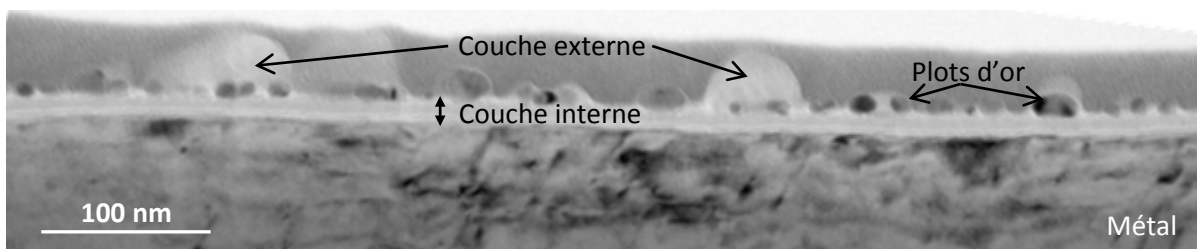


Figure 72 : Observation par MET en coupe transverse de l'échantillon de référence doré et exposé 48 h en milieu primaire à 325°C.

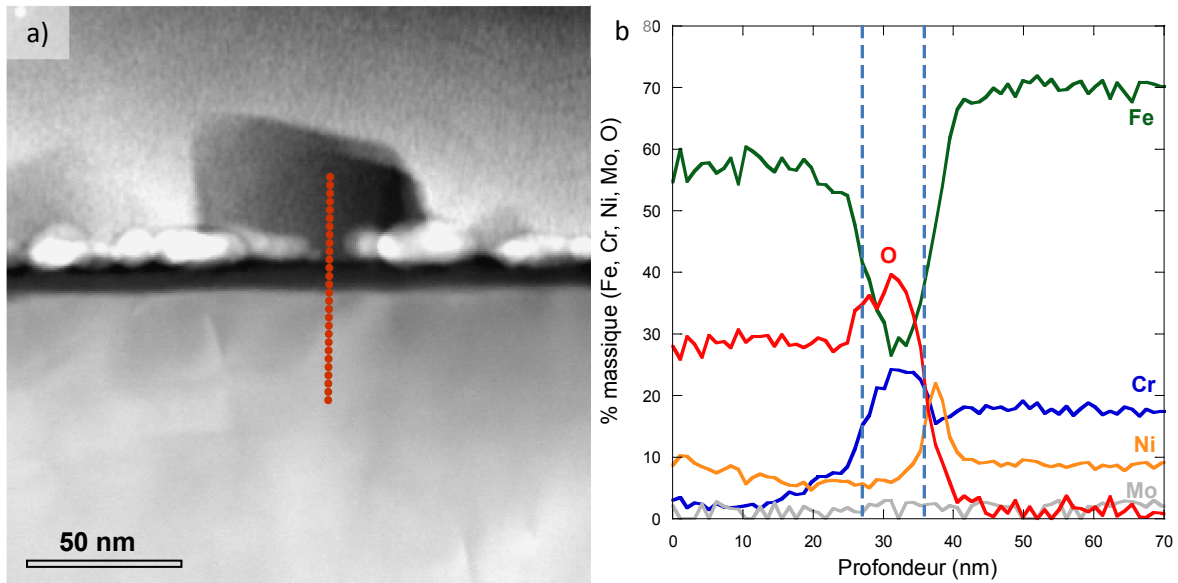


Figure 73 : a) Observation par MET en mode HAADF sur une coupe transverse d'un échantillon de référence doré après 48 h d'exposition en milieu primaire à 325°C, b) Profil EDX effectué le long de la ligne rouge présentée sur la Figure 73-a).

La Figure 74 récapitule les cinétiques obtenues sur les échantillons de référence doré et non doré. Les mesures réalisées à partir des observations par MET, qui confirment les résultats MEB et NRA/RBS sont également reportées.

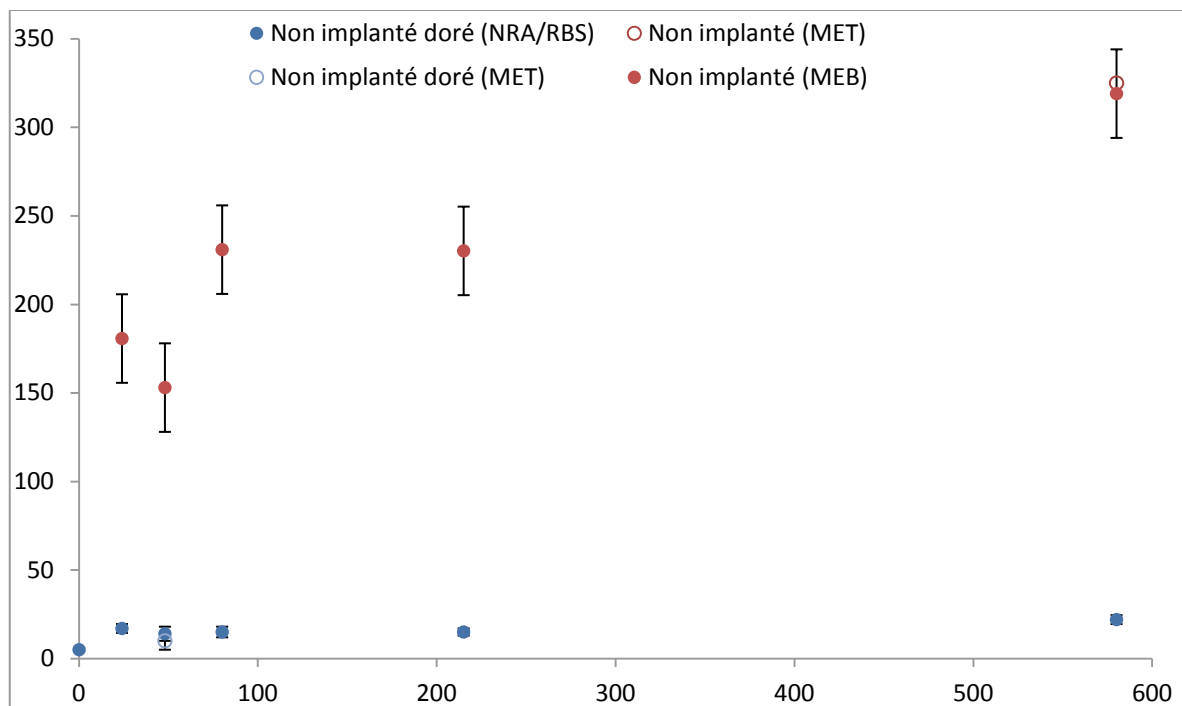


Figure 74 : Cinétiques d'oxydation d'un échantillon de référence d'acier inoxydable 316L exposé en milieu primaire à 325°C.

Le marquage à l'or influençant uniquement l'oxydation des échantillons de référence, l'étape limitante du processus d'oxydation pourrait dans ce cas être différente de celle impliquée dans le cas des échantillons implantés, l'or jouant alors un rôle sur cette étape.

En première hypothèse, il a été supposé que l'or affectait la chimisorption dissociative à l'interface couche interne / milieu. En effet, la configuration de l'or est caractérisée par une orbitale d remplie ce qui rend l'échange électronique et la dissociation plus difficile ^[Gui04]. Si l'or a un effet inhibiteur sur la dissociation des molécules d'eau en surface, sa présence pourrait engendrer un ralentissement de la cinétique d'oxydation. Afin de vérifier cette hypothèse, du ruthénium et du platine ont été déposés sur deux échantillons de référence dans des conditions similaires à celles mises en œuvre pour la réalisation des dépôts d'or (cf. § 1.2 de ce chapitre). Ces éléments sont considérés comme des catalyseurs de la chimisorption dissociative ^[Gui04] puisqu'ils possèdent une configuration électronique présentant une orbitale d incomplète. Si l'effet de l'or est lié à une diminution de la cinétique du processus de chimisorption dissociative de l'eau, l'oxydation des échantillons recouverts partiellement de Pt et de Ru devraient conduire à la formation d'une couche d'oxyde d'épaisseur supérieure, ou à minima égale à celle de l'oxyde formé sur les échantillons non dorés. Cependant, les analyses NRA/RBS de ces échantillons ont révélé des couches internes de 21 et 34 nm, respectivement pour le dépôt de Pt et de Ru, ces résultats étant confirmés par les observations par MEB en coupe transverse. L'effet de l'or sur l'épaisseur de la couche d'oxyde formée sur un échantillon d'acier inoxydable exposé en milieu primaire ne semble donc pas être dû à un éventuel effet inhibiteur de l'or vis-à-vis des réactions de surface.

Une deuxième hypothèse peut être formulée quant à un éventuel effet « bloquant » du dépôt d'or : il pourrait occuper d'une part, les sites de sorption et ainsi diminuer l'apport en oxygène et la croissance de la couche interne, et d'autre part les sites de germination de la couche externe. Ceci expliquerait également la diminution de la densité des cristallites en présence d'or. Cette hypothèse semble la plus plausible au vu des résultats présentés dans ce chapitre. Pour le vérifier, il serait utile de pouvoir réaliser un dépôt d'or plus fin et de déterminer si l'épaisseur de l'oxyde est plus importante dans ce dernier cas.

4. Bilan du chapitre

4.1. Récapitulatif des résultats

Les résultats présentés dans ce chapitre ont permis de montrer que l'or n'était pas inerte vis-à-vis de la cinétique d'oxydation des échantillons de référence alors qu'il l'était dans le cas des échantillons implantés. En ce qui concerne l'échantillon traité thermiquement la cinétique a été réalisée sur des échantillons non doré : l'effet de l'or n'a donc pas pu être étudié.

Pour chaque catégorie d'échantillons, les cinétiques d'oxydation, ainsi que les techniques retenues pour les déterminer, sont présentées sur la Figure 75. Cette comparaison montre que la présence de défauts dans le substrat métallique engendre la formation d'une couche interne plus fine et que le traitement thermique a également eu pour conséquence une diminution de l'épaisseur de cette couche. Contrairement aux échantillons implantés, l'épaisseur de la couche interne formée sur les échantillons de référence et sur les échantillons traités thermiquement semble évoluer au cours du temps et ne se stabilise pas dès les premières 24 h d'exposition. Bien que l'épaisseur de la couche interne soit différente pour les deux types d'échantillon implanté (proton et xénon), les allures des courbes cinétiques sont semblables

puisque la vitesse d'oxydation est importante lors des premières 24 h et quasi-nulle ensuite. A l'inverse, les épaisseurs des échantillons non implantés (référence et traité thermiquement) augmentent en fonction du temps sur l'intervalle de temps de notre étude. La vitesse d'oxydation de ces deux échantillons n'est pas nulle à partir de 24 h et décroît au cours du temps.

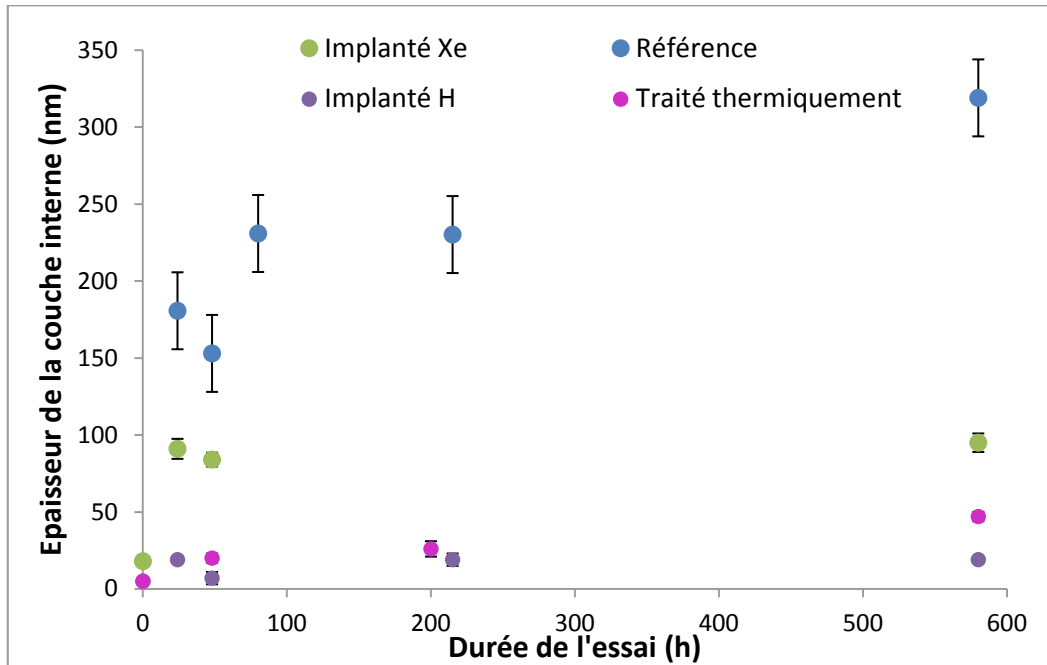


Figure 75 : Cinétiques d'oxydation d'un acier 316L exposé en milieu primaire à 325°C pour quatre catégories d'échantillons : référence (MEB), traité thermiquement (MET) implanté xénon (NRA/RBS) et implanté proton (NRA/RBS).

4.2. Discussion

Ce chapitre a permis d'étudier la cinétique d'oxydation des échantillons de référence et des échantillons ayant subi un traitement visant à modifier la densité de défauts dans la microstructure initiale. La cinétique d'oxydation obtenue sur les échantillons implantés protons et xétons suit une loi de type logarithmique comme le montre la Figure 76. Le Tableau 17 rappelle la composition de la couche externe déterminée par analyse EDX dans le chapitre 3. Il avait été noté que la teneur en Cr et en Ni dans la couche externe formée sur les échantillons implantés était plus faible que dans le cas des échantillons non implantés. La quasi-absence de variation temporelle de l'épaisseur d'oxyde dans le cas des échantillons implantés pourrait être reliée à cette teneur en Cr et en Ni plus faible. En effet, le fait que la vitesse d'oxydation de ces échantillons soit quasi-nulle après 24 h d'exposition en milieu primaire, amène à penser que la couche interne formée est protectrice vis-à-vis des phénomènes de diffusion. Le transport des cations au travers de cette couche pourrait être défavorisé et engendrer ainsi une diminution de la teneur en Cr et en Ni dans la couche externe. Les cinétiques obtenues sur les échantillons de référence et traités thermiquement ne peuvent être ajustées avec une loi cinétique classique qu'elle soit logarithmique ou parabolique.

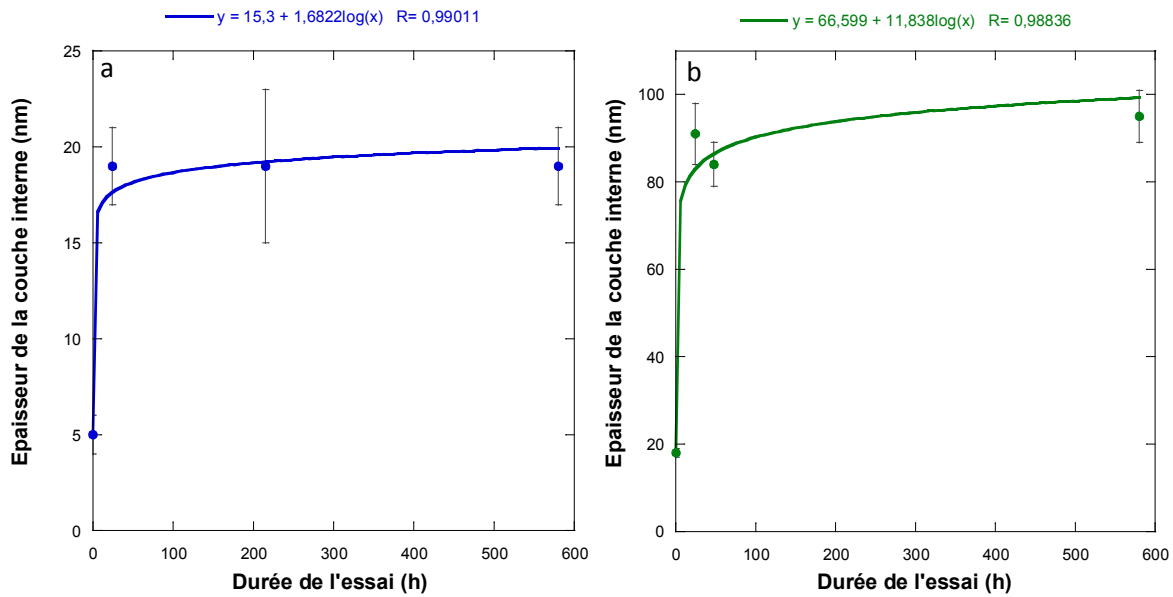


Figure 76 : Cinétiques d'oxydation d'aciers de type 316L exposé en milieu primaire à 325°C et ajustement par une loi de type logarithmique a) implanté H b) implanté Xe.

Tableau 17 : Récapitulatif de la composition moyenne (exprimée en pourcentage atomique) de la couche externe formée sur un acier 316L après 600 h d'exposition en milieu primaire à 325°C.

Echantillon	Composition % at.			
	Fe	Cr	Ni	O
Référence	28	3	6	63
Implanté proton	32	1	3	64
Implanté xénon	35	0	1	63
Traité thermiquement	26	3	5	66

Ces résultats montrent que le mécanisme de formation de la couche interne est différent dans le cas des échantillons implantés et dans celui des échantillons non implantés. En effet, les différences de loi cinétique entre ces deux catégories d'échantillons prouvent que les étapes limitantes du processus d'oxydation sont différentes. De plus, le fait que l'or n'ait aucun effet sur la cinétique des échantillons implantés est en accord avec cette conclusion puisque cette observation montre que ce dépôt joue un rôle sur une étape qui est limitante dans le cas des échantillons de référence mais qui ne l'est pas dans les cas des échantillons implantés.

Ce chapitre a fait appel à des notions d'étapes d'oxydation. Cependant, le mécanisme d'oxydation des aciers inoxydables austénitiques est encore mal connu. L'objectif du prochain chapitre est de parvenir à l'écriture d'un tel mécanisme et de comparer le cas d'un échantillon de référence à un échantillon implanté toujours dans l'optique de déterminer quel est l'effet des défauts sur ces processus.

Chapitre 5 : Mécanismes d'oxydation et d'absorption d'hydrogène

Le but de ce chapitre est triple :

- (i) déterminer l'espèce diffusante responsable de la formation et de la croissance de la couche interne en étudiant le transport de l'oxygène et de l'hydrogène à travers cette couche afin de proposer un mécanisme d'oxydation des aciers inoxydables austénitiques en milieu primaire ;
- (ii) étudier l'absorption d'hydrogène par l'alliage concomitante aux processus de corrosion ;
- (iii) étudier l'effet de la présence de défauts d'implantation en surface du substrat sur les processus de diffusion au sein de la couche d'oxyde.

Les modes de transport de l'oxygène et de l'hydrogène dans l'oxyde et dans l'alliage ont été étudiés en utilisant des traceurs isotopiques de l'oxygène (^{18}O) et de l'hydrogène (D). Pour ce faire, deux types d'essais ont été réalisés : des oxydations en mono-séquence (réalisée dans un milieu primaire enrichi en traceur isotopique) et en double séquence (composée d'une pré-oxydation en milieu primaire naturel suivi d'une seconde séquence dans un milieu enrichi en traceur). Les échantillons issus de ces essais ont été caractérisés via deux techniques d'analyses : le SIMS et la SDL.

La majorité des résultats présentés dans ce chapitre a été obtenue sur des échantillons traités thermiquement car ils présentent une densité de cristallites en surface plus faible que dans le cas des échantillons de référence. L'objectif de ce chapitre étant l'étude des mécanismes de transport au sein de la couche protectrice, il est préférable de limiter la présence de la couche externe qui engendre une rugosité de surface pouvant dégrader la résolution des techniques d'abrasion. En effet, en présence d'une couche externe trop abondante, la discontinuité de celle-ci va entraîner l'abrasion simultanée des différentes couches qui conduira à une réduction de la dynamique de mesure lors du franchissement des interfaces. Ce phénomène rend l'interprétation des signaux issus des techniques de profilométrie plus complexe, dans le cas où des matériaux multicouches et rugueux sont étudiés. C'est pourquoi la majorité de l'étude présentée dans ce chapitre a été conduite sur les échantillons les plus favorables, en termes de dynamique de mesure, à une analyse fine des signaux acquis. Cependant, il a été vérifié que les résultats obtenus par SIMS et SDL sur les échantillons de référence étaient similaires malgré une moins bonne résolution en profondeur (cf. annexe 3).

La première partie de ce chapitre décrira les essais en mono-séquence permettant d'étudier l'absorption d'hydrogène dans l'oxyde et dans l'alliage. La deuxième partie sera consacrée aux essais en double séquence permettant d'étudier le transport de l'oxygène et de l'hydrogène à travers la couche d'oxyde et d'aboutir à l'écriture d'un mécanisme d'oxydation.

1. Etude de l'absorption d'hydrogène durant le processus de corrosion

1.1. Méthode

Afin d'étudier l'absorption d'hydrogène concomitante aux phénomènes de corrosion, des essais de 600 h ont été réalisés en milieu primaire dans lequel le deutérium a été substitué à

l'hydrogène. Les échantillons ont été exposés à ce milieu dans l'autoclave statique en titane présenté dans le chapitre 2. Après oxydation, les échantillons ont été conservés dans l'azote liquide jusqu'à leur caractérisation. En effet, il a été montré que dans le cas de chargement cathodique en deutérium, la conservation des échantillons dans l'azote liquide jusqu'à l'analyse peut permettre de s'affranchir des risques de vieillissement à température ambiante [Die12]. Cette précaution semble adaptée dans le cas de cette étude puisque d'après Forcey *et al.* [For88], le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans un acier 316L est de $4.10^{-11} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ à température ambiante alors qu'il est évalué à $5.10^{-34} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ à la température de l'azote liquide. Enfin, Penzhorn *et al.* [Pen10] ont montré que les isotopes de l'hydrogène, notamment le tritium, pouvait diffuser dans l'acier 316 et désorber pendant une période de vieillissement à température ambiante.

Deux méthodes ont été utilisées pour déterminer le profil du deutérium dans l'oxyde et dans l'alliage, respectivement le SIMS et la SDL. La différence de taux d'ionisation entre l'oxyde et l'alliage en SIMS engendre une forte diminution de l'intensité des signaux lors du franchissement de l'interface oxyde/alliage. Cette décroissance, inhérente à la méthode, est susceptible de masquer des variations du signal de deutérium au voisinage de cette interface. La SDL a donc été utilisée en complément au SIMS afin d'étudier l'évolution du profil de deutérium dans l'alliage sous-jacent à la couche d'oxyde, au voisinage direct de l'interface oxyde /alliage. C'est une technique qui ne présente pas d'effet de matrice, c'est-à-dire que pour une même concentration dans l'oxyde ou dans l'alliage, l'intensité du signal sera identique.

Cependant, l'analyse du deutérium par SDL, technique reposant sur la spectroscopie optique, n'est pas classique. En effet, il existe peu d'éléments pour lesquels la SDL permet de réaliser une séparation isotopique. Hatano *et al.* [Hat12] ont évoqué la possibilité de séparer l'hydrogène et le deutérium par cette technique.

Dans le cadre de cette étude, une méthode en plusieurs étapes a été mise en place afin d'obtenir le profil des éléments métalliques, du deutérium et de l'hydrogène dans un même échantillon.

La longueur d'onde correspondant au deutérium a été déterminée en utilisant un échantillon de Zircalloy-4 (alliage de zirconium, noté Zy-4 par la suite) deutéruré. Cet alliage a été choisi car il permet l'absorption d'une quantité importante de deutérium et la création d'une phase stable : ZrD [Bis10]. L'échantillon utilisé ici a été élaboré par chargement cathodique dans les conditions présentées dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Tableau récapitulatif des conditions de chargement cathodique des échantillons de Zircalloy-4 utilisés pour la calibration de la SDL.

Milieu	$[\text{D}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ M}$
Température	25°C
Durée	95 h
Densité de courant	$-7,5 \text{ mA.cm}^{-2}$

Comme le montre la Figure 77, le spectre d'émission d'un échantillon de Zy-4 deutéruré permet le positionnement du spectromètre sur la longueur d'onde du deutérium (121,517 nm)

grâce à la forte intensité du pic associé. Cette figure témoigne également de l'intérêt de l'utilisation du deutérium puisqu'on peut remarquer un pic d'hydrogène non négligeable alors que la solution utilisée pour la préparation de cet échantillon est enrichie en deutérium à plus de 99% atomique. La présence de ce pic d'hydrogène peut provenir de deux sources parasites : l'absorption d'eau à la surface de différents éléments de la chambre d'analyse (par exemple la lampe à décharge) et la condensation de l'eau à la surface des échantillons due à la conservation des échantillons dans l'azote liquide. La quantité d'hydrogène provenant de ces deux sources parasites dépend de la procédure d'analyse et peut conduire à l'obtention de résultats non reproductibles. Ces phénomènes constituent une source d'erreur d'autant plus grande que la quantité d'hydrogène absorbé dans les matériaux étudiés reste faible, comme c'est le cas pour les alliages austénitiques. L'utilisation de deutérium permet donc d'isoler le signal provenant de l'absorption par l'alliage durant son exposition en milieu primaire à 325°C en le différenciant des signaux d'hydrogène parasites.

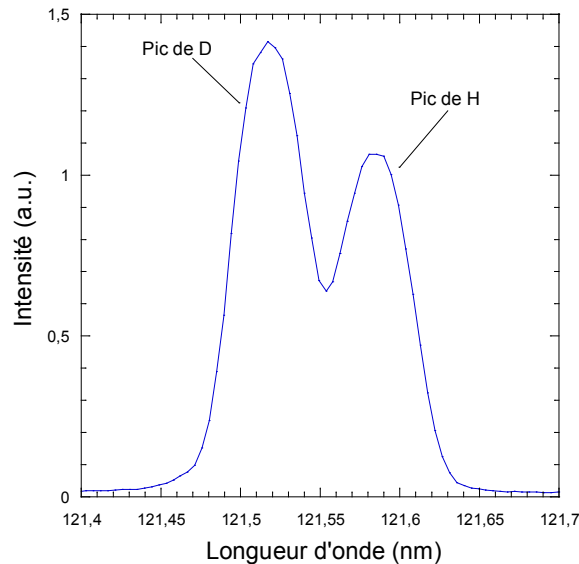


Figure 77 : Spectre d'émission obtenu en SDL sur un échantillon de Zy-4 deutéré dans les conditions précisées dans le tableau 1.

Le spectromètre utilisé dans cette étude possède deux détecteurs : un polychromateur permettant d'analyser 23 longueurs d'ondes (et donc 23 éléments) en même temps et un monochromateur utilisé pour pouvoir détecter un élément supplémentaire. Après avoir placé le polychromateur sur la longueur d'onde du deutérium, seul le profil de cet élément est réalisé car la mesure des autres éléments est rendue impossible. Ensuite, le polychromateur est remplacé sur la longueur d'onde de l'hydrogène (121,586 nm) grâce à un standard certifié (NIST 1155) et les profils de l'hydrogène et des éléments métalliques sont obtenus dans ces conditions sur une autre zone de l'échantillon n'ayant pas été érodé. Lors de ces deux étapes, un profil de Cr (longueur d'onde : 425,439 nm) est effectué grâce au monochromateur afin de vérifier l'homogénéité de l'échantillon entre les deux zones d'analyses. Lors de l'analyse des éléments métalliques, un profil du Cr est réalisé grâce au polychromateur. Cependant, l'analyse de cet élément par le monochromateur est nécessaire afin de pouvoir comparer les signaux obtenus dans des conditions identiques sur les deux zones d'analyse.

Les interfaces délimitant la couche externe, la couche interne et l'alliage ont été déterminées pour les profils SIMS et SDL de la même manière que pour les profils EDX obtenus par MET (cf. paragraphe 1.1.2 du chapitre 3).

1.2. Absorption d'hydrogène dans l'oxyde

Le profil du deutérium absorbé dans l'oxyde a été déterminé par analyse SIMS d'un échantillon traité thermiquement et exposé pendant 600 h à 325°C dans un milieu primaire contenant du deutérium (99% dans la phase aqueuse et 99,8% dans la phase gazeuse). Le SIMS a été choisi pour l'analyse du deutérium dans l'oxyde car le rendement d'ionisation est favorable à un signal intense dans l'oxyde et la résolution en profondeur est importante. La Figure 78 présente ce profil ainsi que ceux des principaux éléments : le Fe, le Cr et l'O.

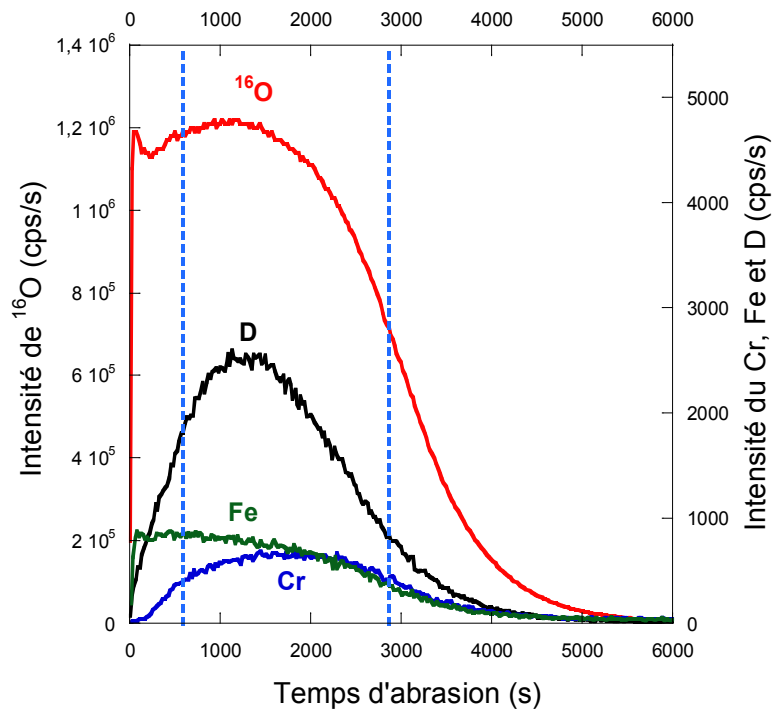


Figure 78 : Profils de distribution des signaux associés aux principaux éléments en fonction du temps d'érosion, obtenus par SIMS sur un échantillon de 316L traité thermiquement puis exposé 600 h en milieu primaire deutéré (phase aqueuse et gazeuse marquées respectivement à 99% et 99,8%) ; les traits en pointillés matérialisent, respectivement de gauche à droite, les interfaces couche externe / couche interne et couche interne alliage. .

Les profils de Fe et de Cr sont en accord avec la littérature ^{[Per13], [Sou12], [Ter08]} et les résultats présentés dans le chapitre 3 puisque la couche externe est composée principalement de fer et que la couche interne est enrichie en chrome. La comparaison du profil de Cr à celui du D montre que l'enrichissement de ces deux éléments est corrélé et que le deutérium est localisé dans la couche interne. Aucune accumulation de deutérium n'est visible dans la couche externe.

1.3. Absorption d'hydrogène dans l'alliage

Comme cela a été expliqué dans le paragraphe 1.1, le profil du deutérium absorbé dans l'alliage a été déterminé par SDL sur un échantillon traité thermiquement et exposé pendant 600 h à un milieu primaire contenant du deutérium (99% dans la phase aqueuse et 99,8% dans

la phase gazeuse). La Figure 79-a) présente ce profil comparé à ceux des principaux éléments : le Fe, le Cr, le Ni et l'O. La Figure 79-b) présente une comparaison des profils de D et de Ni.

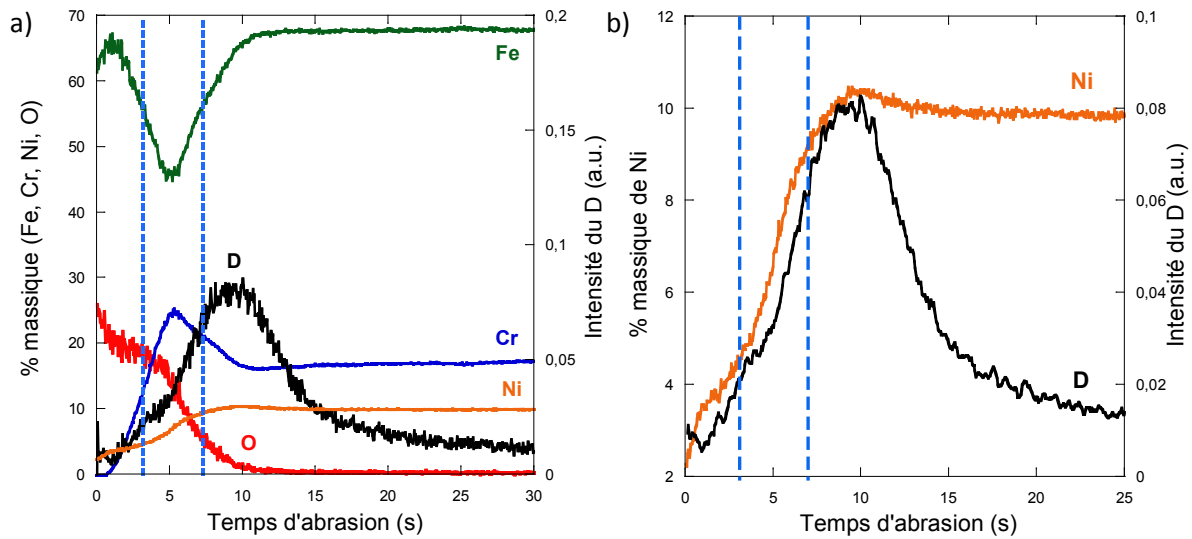


Figure 79 : Comparaison des profils de distribution quantitatifs des éléments métalliques et de l'oxygène et qualitatifs du deutérium, obtenus par SDL sur un échantillon de 316L traité thermiquement puis exposé 600 h en milieu primaire deutéré (phase aqueuse et gazeuse marquée), en fonction du temps d'abrasion ; (a) vue générale (b) agrandissement focalisé sur la comparaison de Ni et D ; les traits en pointillés matérialisent, respectivement de gauche à droite, les interfaces couche externe / couche interne et couche interne alliage.

De même que pour l'analyse par SIMS, cette figure confirme que la couche externe est riche en Fe et la couche interne est enrichie en Cr. En ce qui concerne le deutérium, le profil de distribution peut être décrit de la manière suivante :

- le signal croît de la couche externe vers la couche interne jusqu'à l'apparition d'un léger épaulement dans la couche interne, au voisinage de l'interface entre les couches externe et interne (Figure 79) ;
- au-delà de cet épaulement, le signal croît à nouveau jusqu'à atteindre son maximum pour un temps d'abrasion d'environ 10 s, ce pic est décalé vers les plus grandes profondeurs par rapport à celui du Cr (apparaissant pour un temps d'abrasion de 5 s environ).

Il peut également être remarqué que l'augmentation du signal de D après l'épaulement semble coïncider avec la diminution du signal de O qui marque le début de l'abrasion de l'alliage.

Sur la base de ces éléments, l'accumulation de deutérium semble donc localisée dans l'alliage sous-jacent à l'oxyde.

Il peut être remarqué que l'enrichissement en deutérium de la couche d'oxyde interne, mis en évidence par SIMS, ne semble pas être observé par SDL. Cependant, si la quantité de deutérium accumulée dans l'oxyde est inférieure à celle accumulée dans l'alliage, il est possible que les variations du signal de deutérium dans l'oxyde soit partiellement masquées par la croissance du signal de D jusqu'à l'atteinte de son maximum dans l'alliage sous-jacent. Ainsi, l'épaulement observé sur le profil de deutérium par SDL semble correspondre à l'enrichissement en deutérium dans l'oxyde interne, qui est exalté par SIMS en raison du

rendement d'ionisation plus favorable de l'oxyde. Lors des analyses SDL, en l'absence de ce type d'effet, le signal de D associé à l'oxyde est rapidement masqué par le pic de deutérium caractéristique de l'absorption par l'alliage sous-jacent.

La Figure 79 (b) permet de montrer que la zone enrichie en nickel dans l'alliage sous-jacent (déjà observée par MET dans le chapitre 4) est corrélée à celle où s'est accumulé le deutérium. Cette accumulation d'hydrogène dans l'alliage au voisinage direct de la couche d'oxyde peut être due à plusieurs phénomènes.

Elle peut être la conséquence d'un coefficient de diffusion de l'hydrogène plus faible dans l'alliage que dans l'oxyde. Le coefficient de diffusion de H dans l'alliage peut être évalué, d'après les données publiées par Forcey *et al.* ^[For88], à 4.10^{-7} cm²/s à 325°C. Cependant, aucune valeur de coefficient de diffusion de l'hydrogène dans un oxyde de type spinelle FeCr₂O₄ n'a été recensé dans la littérature.

Cette accumulation peut également résulter d'un piégeage de l'hydrogène dans l'alliage au voisinage de l'interface oxyde/alliage.

1.4. Source principale de l'hydrogène absorbé

Afin de déterminer si le deutérium absorbé par l'alliage provient de l'eau et/ou de la suppression en hydrogène, deux expériences ont été réalisées. Les échantillons ont été exposés pendant 120 h à un milieu primaire dans lequel l'hydrogène provenant soit de l'eau, soit de la suppression a été remplacé par du deutérium. Les profils de deutérium dans ces échantillons ont été déterminés par SDL et les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 80. Les profils de deutérium ont été normalisés par le signal résiduel de D dans l'alliage.

Cette analyse montre que le signal du deutérium, dans le cas où l'hydrogène provenant de la molécule d'eau a été marqué isotopiquement, est beaucoup plus intense que dans le cas de l'échantillon exposé au milieu H₂O/D₂. Cette observation démontre que la principale source d'hydrogène absorbé par l'alliage provient de la dissociation des molécules d'eau et laisse supposer que la présence de deutérium dans l'alliage sous-jacent est majoritairement associé aux processus de corrosion. Ce résultat est en accord avec ceux de Jambon *et al.* ^[Jam11], obtenus sur des alliages à base nickel corrodés en milieu primaire, qui ont été présentés dans le paragraphe 2.2.2. du chapitre 1. Il peut toutefois être remarqué sur la Figure 80 que si l'absorption d'hydrogène par l'alliage résulte majoritairement de la dissociation des molécules d'eau associée au processus de corrosion, une part faible, mais significative, de cette absorption résulte de la présence de dihydrogène dissous.

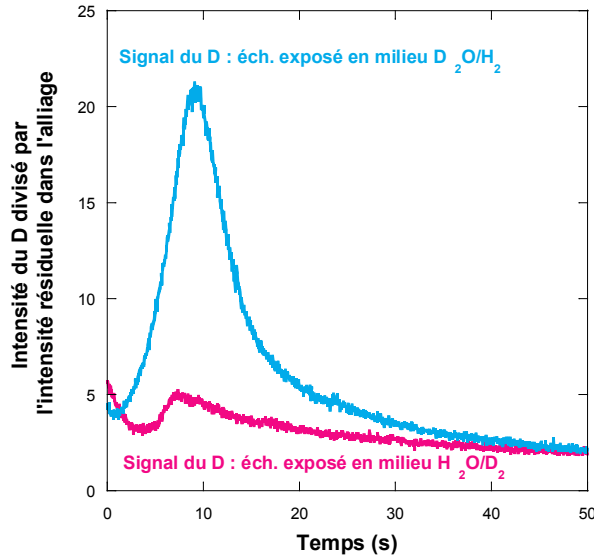


Figure 80 : Profils de distribution des signaux associés au deutérium en fonction du temps d'abrasion, obtenus par SDL sur deux échantillons de 316 L exposés 120 h à 325°C en milieu primaire dans lequel soit la phase aqueuse (D_2O/H_2), soit la phase gazeuse (H_2O/D_2) sont deutérées.

Afin de vérifier si la prépondérance de la dissociation de la molécule d'eau dans l'absorption d'hydrogène perdure lorsque la cinétique d'oxydation ralentit, deux expériences en double séquence ont été réalisées. La première séquence consiste à exposer les échantillons en milieu primaire naturel (H_2O/H_2) pendant un temps long : 450 h. Lors de la deuxième séquence, d'une durée de 16 h, ces échantillons sont exposés à un milieu primaire dans lequel l'hydrogène de l'eau ou l'hydrogène de la surpression a été marqué par du deutérium. Les profils de deutérium sur ces échantillons ont ensuite été déterminés par SDL et sont présentés sur la Figure 81. Les profils de deutérium ont été normalisés par le signal résiduel de D dans l'alliage.

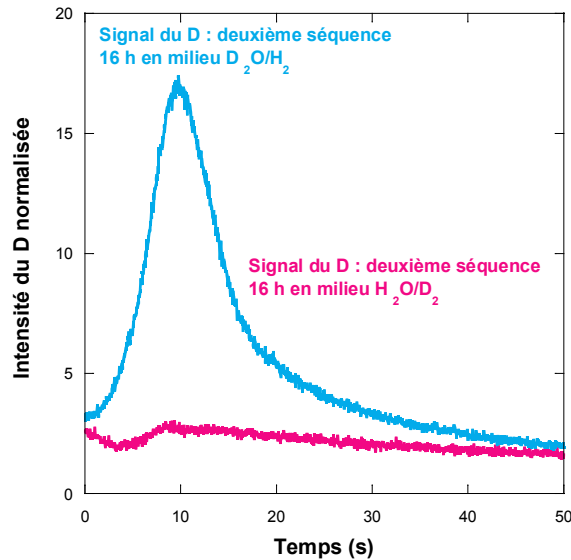


Figure 81 : Profil de distribution des signaux associés au deutérium en fonction du temps d'abrasion, obtenu par SDL sur deux échantillons de 316 L exposés 450 h à 325°C en milieu primaire naturel puis 16 h en milieu primaire dans lequel soit la phase aqueuse (D_2O/H_2), soit la phase gazeuse (H_2O/D_2) sont deutérées.

Ces résultats montrent que le signal du deutérium, dans le cas où c'est l'hydrogène de l'eau qui a été marqué isotopiquement, est beaucoup plus intense que dans le cas de l'échantillon

exposé au milieu $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2$. Cette observation démontre que, même après un temps d'exposition en milieu primaire relativement long, la principale source d'hydrogène absorbé par l'alliage reste la dissociation des molécules d'eau. Elle montre également que l'hydrogène continue à s'accumuler dans l'alliage sous-jacent à l'oxyde au voisinage direct de l'interface oxyde/alliage. Ce phénomène d'accumulation semble mettre en exergue une dissociation des molécules d'eau toujours soutenue pour ce temps d'exposition bien que la vitesse d'oxydation diminue de manière significative avec l'avancement, comme cela a été montré au chapitre 4. Il aurait été intéressant de réaliser le même type d'expérience sur les échantillons implantés afin de vérifier si dans ce cas l'hydrogène continue à s'accumuler dans le substrat. En effet, les cinétiques présentées au chapitre 4 semblent montrer que la vitesse d'oxydation des échantillons implantés est quasi-nulle après 24 h d'exposition en milieu primaire. Afin de mieux comprendre comment l'implantation modifie les mécanismes d'oxydation, il serait donc intéressant de vérifier si dans le cas des échantillons implantés, l'absorption d'hydrogène perdure alors que l'oxydation ne semble plus progresser.

2. Etude du transport de O et H dans la couche interne

Pour savoir si le transport de l'oxygène à travers la couche interne est couplé à celui de l'hydrogène comme c'est le cas lorsque l'alliage 600 est exposé au milieu primaire ^[Jam13], des essais en double séquence ont été réalisés. Ce paragraphe présentera la méthode utilisée, les résultats obtenus et les conclusions qu'ils permettent de dégager concernant le mécanisme d'oxydation.

2.1. Méthode

Les échantillons de 316L ont été pré-oxydés 600 h dans un autoclave statique en titane en milieu primaire naturel c'est-à-dire préparé avec de l'eau ultra-pure (H_2O). L'intérêt de cette première séquence est de faire croître un oxyde à la surface des échantillons. Ceux-ci ont ensuite été exposés à un milieu primaire contenant de l'eau marquée isotopiquement soit par ^{18}O (20%) soit par D (99%) pour étudier, respectivement, le transport de l'oxygène et de l'hydrogène à travers la couche préalablement formée. La durée de cette seconde séquence a été limitée à 16 h afin de limiter la croissance de l'oxyde et favoriser la mesure d'un coefficient de diffusion ^[App95]. De même que pour l'étude de l'absorption d'hydrogène (§ 1), les échantillons ayant été exposés au milieu primaire deutéré ont été conservés dans l'azote liquide jusqu'à leur caractérisation pour éviter la diffusion et/ou la désorption du deutérium.

2.2. Résultats

2.2.1. Transport de l'oxygène

La Figure 82 présente les résultats SIMS obtenus sur l'échantillon ayant été exposé à une deuxième séquence en milieu primaire H_2^{18}O . Les intensités du signal de Cr et d'oxygène 16 ($I(^{16}\text{O})$) obtenues par SIMS ainsi que la concentration en oxygène 18 ($C(x)$) déterminée de la manière suivante : $C(x) = \frac{I(^{18}\text{O})}{I(^{18}\text{O}) + I(^{16}\text{O})}$, sont portées sur ce graphique en fonction de la profondeur érodée. Le profil du Cr est présenté sur cette figure car il a permis une nouvelle

fois de déterminer les interfaces indiquées en pointillés (de gauche à droite : interface oxyde externe/oxyde interne et oxyde interne/alliage).

Une analyse par NRA de cet échantillon a été effectuée afin de déterminer l'épaisseur équivalente d'oxyde totale (voir chapitre 4) qui a été évaluée à 43 nm. La détermination de l'interface oxyde interne/alliage sur le profil du Cr couplée à cette épaisseur permet d'estimer la vitesse d'abrasion de la couche d'oxyde. La différence entre la mesure de la profondeur du cratère (évalué grâce à un profilomètre « Veeco Dekatk 8 » à 210 nm) et l'épaisseur d'oxyde permet d'obtenir la profondeur de métal abrasé. Cette évaluation permet de déterminer la vitesse d'abrasion dans le métal. L'estimation de la vitesse d'érosion dans l'oxyde et dans l'alliage permet ainsi de convertir la durée d'abrasion en profondeur.

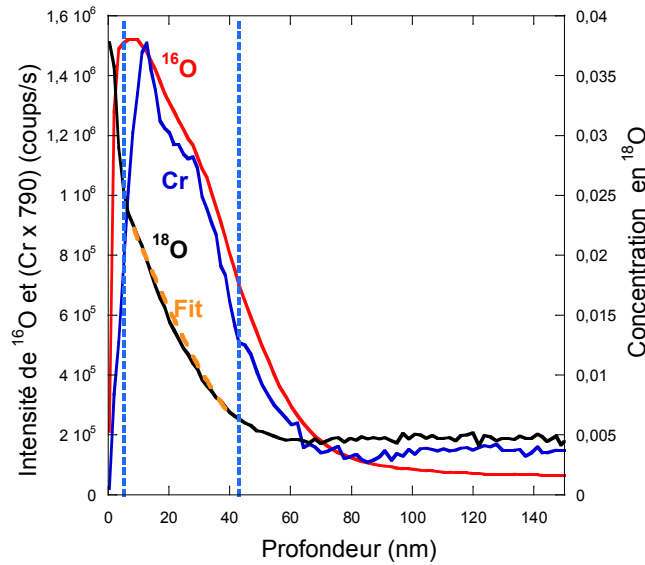


Figure 82 : Profils de distribution du Cr, de ^{16}O et de ^{18}O en fonction de la profondeur, obtenus par SIMS sur un échantillon de 316L traité thermiquement puis exposé à 325°C, 600 h en milieu primaire naturel et 16 h en milieu primaire marqué par de ^{18}O ; les traits en pointillés bleus matérialisent, respectivement de gauche à droite, les interfaces couche externe / couche interne et couche interne alliage ; les traits en pointillés orange représentent l'ajustement du profil de concentration en ^{18}O par l'équation $C(x) = \text{Kerf}c\left(\frac{x-l_{\text{ext}}}{2\sqrt{D_{\text{sc}}t}}\right)$.

Le signal de l'oxygène 18 dans la couche interne semble correspondre à un profil de diffusion. Il a été utilisé pour déterminer le coefficient de diffusion de l'oxygène dans cette couche. L'étude de Perrin *et al.* ^[Per13] a mis en évidence une diffusion de l'oxygène par courts-circuits à travers la couche interne se formant à la surface des aciers inoxydables austénitiques exposés en milieu primaire à 325°C. Le coefficient de diffusion de l'oxygène a donc été calculé en utilisant l'équation proposée par Mishin *et al.* ^[Mis93] dans le cas où la diffusion met en jeu un réseau de courts-circuits. Le profil de concentration de l'oxygène 18 a donc été ajusté par l'équation : $C(x) = \text{Kerf}c\left(\frac{x-l_{\text{ext}}}{2\sqrt{D_{\text{sc}}t}}\right)$ (cf. pointillés orange sur la Figure 82), où $C(x)$ est la concentration en oxygène 18 (définie précédemment), K une constante dépendant de la concentration en traceur à la surface et de la densité de courts-circuits, x la profondeur recalculée, l_{ext} l'épaisseur d'oxyde externe, D_{sc} le coefficient de diffusion de l'oxygène 18 recherché et t la durée de la deuxième séquence. La valeur du coefficient de diffusion obtenue est $(9 \pm 1) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Ce résultat est du même ordre de grandeur que les valeurs des

coefficients de diffusion recensées dans la littérature, obtenues à travers un oxyde formé sur des alliages à base fer ou à base nickel exposés en milieu primaire à 325°C (cf. Tableau 19).

Tableau 19 : Valeurs des coefficients de diffusion de l'oxygène dans la couche interne formée sur des alliages à base fer ou à base nickel lors de leur exposition en milieu primaire à 325°C d'après ^{[Per13], [Lef11], [Jam13]}.

Alliage	Coefficient de diffusion ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)	Ref.
316L	5.10^{-17}	[Per13]
316L	3.10^{-16}	[Per13]
A-690	2.10^{-17}	[Lef11]
A-600	5.10^{-17}	[Jam13]

L'étude du transport de l'oxygène dans la couche interne formée sur des aciers inoxydables austénitiques en milieu primaire a permis de montrer que la diffusion de cet élément suivait un profil de diffusion classique et de déterminer son coefficient de diffusion. Le paragraphe suivant présente les résultats relatifs au transport de l'hydrogène au sein de cette même couche.

2.2.2. Transport de l'hydrogène

La Figure 83 présente les résultats SIMS obtenus sur l'échantillon ayant été exposé à une deuxième séquence en milieu primaire D_2O . L'intensité des signaux de Cr, de ^{16}O et de D obtenus par SIMS est portée sur ce graphique en fonction de la profondeur. De la même manière que pour l'étude du transport de l'oxygène :

- la profondeur a été déterminée à partir des vitesses d'abrasion de l'oxyde et du métal (après mesure de l'épaisseur d'oxyde par NRA et de la profondeur du cratère par profilométrie),
- le profil du Cr est présenté sur cette figure car il a été utilisé pour délimiter les interfaces indiquées en pointillés (de gauche à droite : interface oxyde externe/oxyde interne et oxyde interne/alliage).

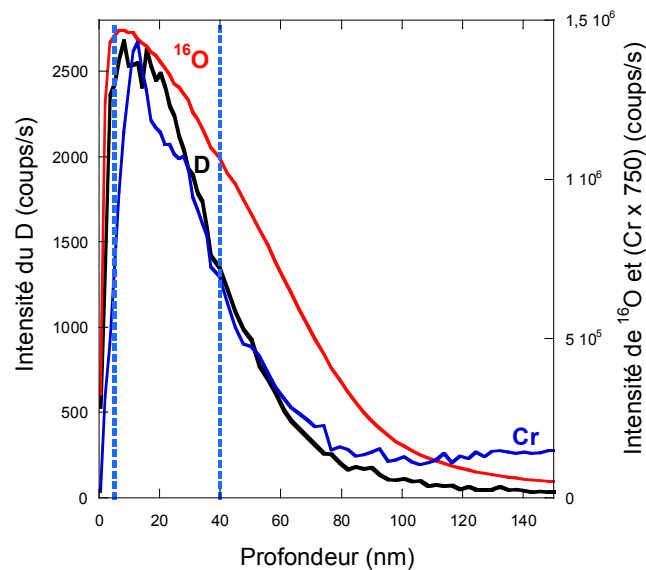


Figure 83: Profils de distribution du Cr, de ^{16}O et du D en fonction de la profondeur, obtenus par SIMS, sur un échantillon de 316L exposé à 325°C, 600 h en milieu primaire naturel et 16 h en milieu primaire marqué par du D ; les traits en pointillés bleus matérialisent, respectivement de gauche à droite, les interfaces couche externe / couche interne et couche interne et oxyde interne/alliage.

Contrairement au signal de l'oxygène ^{18}O celui du deutérium n'est pas un profil de diffusion classique puisqu'il présente un plateau dans l'oxyde. Cette observation montre que la diffusion du deutérium dans l'oxyde est beaucoup plus rapide que celle de l'oxygène et qu'il n'est pas possible, à partir de cette expérience, de déterminer son coefficient de diffusion.

2.2.3. Comparaison des profils d'oxygène et d'hydrogène

Les épaisseurs d'oxyde et les profils d' ^{16}O et de Cr présentés sur les Figure 82 et Figure 83 étant similaires, il est possible de comparer le signal d' ^{18}O obtenu sur un échantillon à celui du D obtenu sur l'autre échantillon. Ces profils sont présentés sur la Figure 84 où ils sont superposés à une image MET en coupe transverse permettant de visualiser la couche d'oxyde interne.

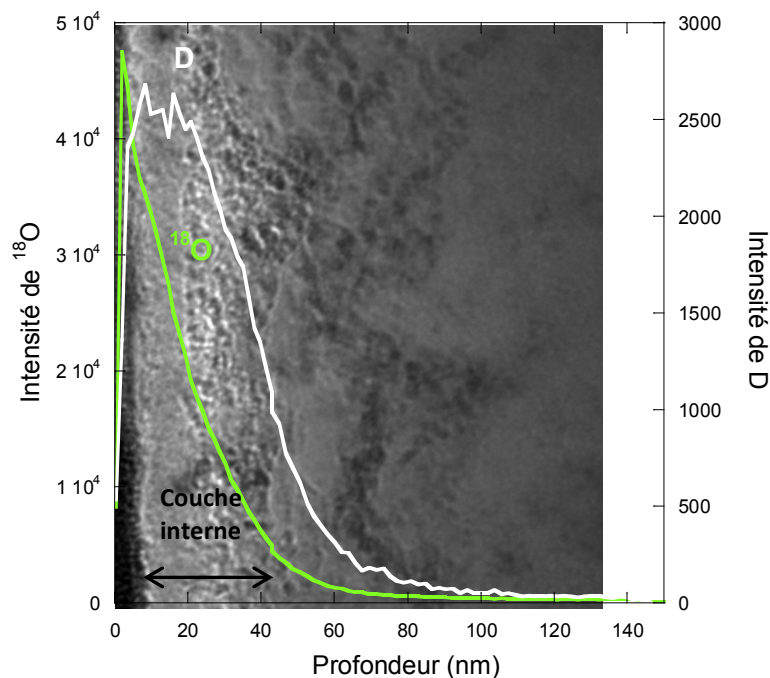


Figure 84 : Profils de distribution, en fonction de la profondeur, de ^{18}O et de D obtenus par SIMS sur un échantillon de 316L exposé à 325°C, 600 h en milieu primaire naturel et 16 h en milieu primaire marqué soit par de ^{18}O soit par du D ; Image MET en arrière-plan d'un échantillon recuit et exposé 600 h en milieu primaire à 325°C.

Cette superposition semble montrer que les transports de l'oxygène et de l'hydrogène au sein de la couche d'oxyde ne sont pas couplés. Cependant, il est possible qu'une partie minoritaire de l'oxygène et de l'hydrogène diffuse sous la forme d'un ion hydroxyde et que leur transport soit partiellement lié bien que les profils observés soient clairement différents. De plus, il ne peut pas être écarté qu'aux temps plus courts (par exemple aux premiers instants de la formation de l'oxyde) l'oxygène et l'hydrogène diffusent principalement de manière couplée puisque l'essai a été réalisé uniquement après une première séquence longue.

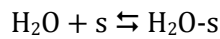
3. Proposition d'un mécanisme

La localisation du deutérium absorbé dans l'oxyde et dans l'alliage, après exposition en milieu primaire a été réalisée par SIMS et par SDL dans les paragraphes 1.2 et 1.3. La

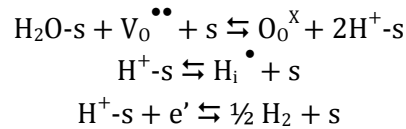
deuxième partie de ce chapitre a permis de montrer que l'oxygène et l'hydrogène étaient transportés majoritairement de manière non couplée dans la couche interne. Ces résultats ont été pris en compte dans ce paragraphe pour proposer un mécanisme de croissance de la couche interne prenant en compte la prise d'hydrogène dans l'alliage. La couche interne est considérée comme étant un oxyde spinelle de type FeCr_2O_4 . Ce mécanisme a été écrit selon les notations de Kröger-Vink ^[Kr56] et définit :

- l'adsorption des molécules à la surface,
- la croissance de l'oxyde,
- l'absorption d'hydrogène par l'alliage.

L'adsorption des molécules d'eau est supposée non dissociative et décrite par la réaction :



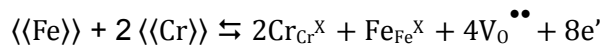
La consommation des lacunes d'oxygène et la dissociation des molécules d'eau (en considérant que le site d'absorption « s » est le même pour les molécules d'eau et les protons) ainsi que l'absorption d'une partie des protons produits par la dissociation des molécules et la réduction de l'autre partie à l'interface oxyde/solution sont décrites par :



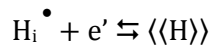
L'oxygène ($\text{O}_\text{O}^{\text{x}}$) et l'hydrogène ($\text{H}_\text{i}^{\bullet}$) diffusent de l'interface solution/oxyde jusqu'à l'interface oxyde/alliage et les lacunes ($\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$) diffusent dans la direction opposée.

Les réactions qui se produisent à l'interface oxyde/alliage sont :

- la croissance de l'oxyde est localisée à l'interface interne, lieu de création de l'unité structurale de l'oxyde (où $\langle\langle\text{A}\rangle\rangle$ correspond à l'élément A en solution solide dans l'alliage 316L) qui s'écrit de la manière suivante :



- et l'absorption d'hydrogène dans l'alliage :



Ce mécanisme est présenté dans la Figure 85 sous forme de schémas qui décrivent l'ensemble des étapes présentées ci-après.

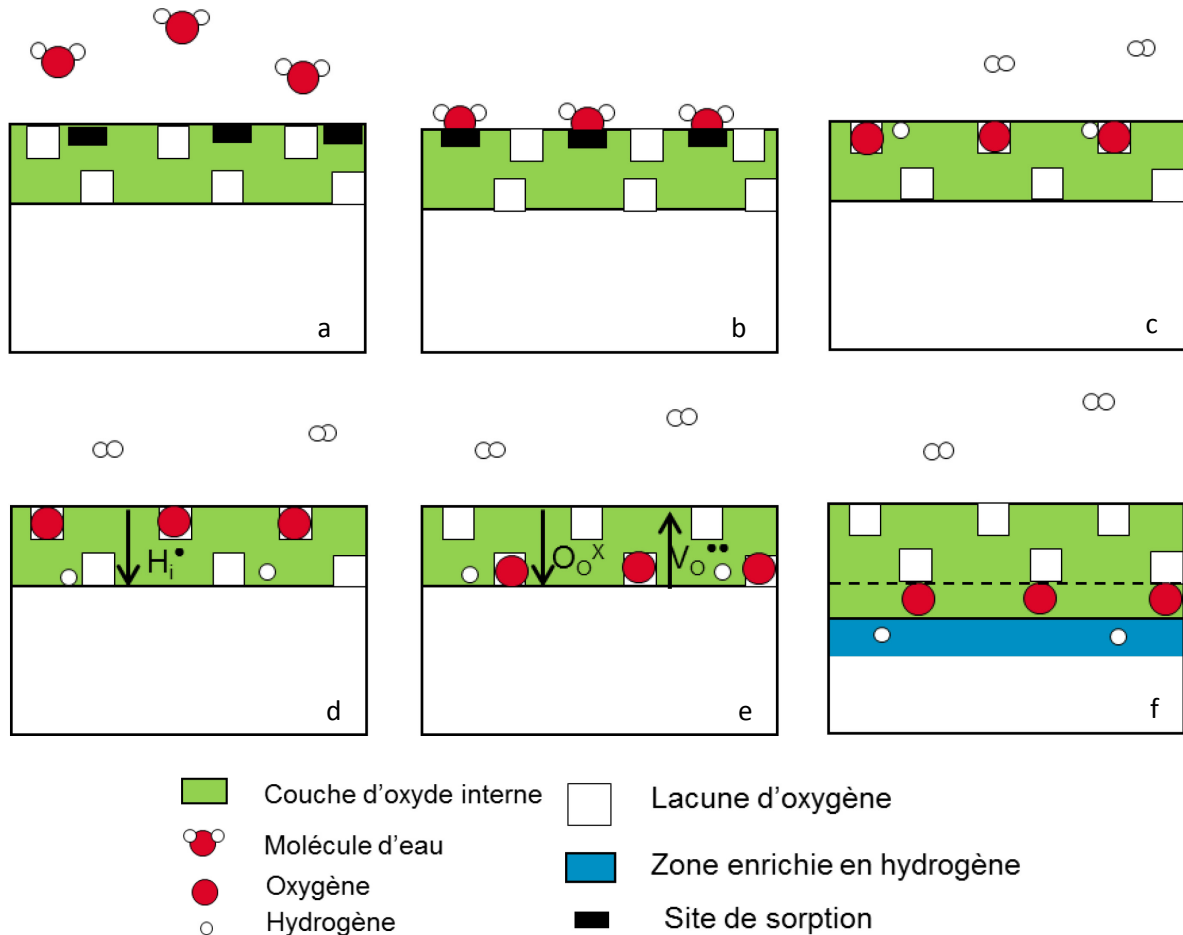


Figure 85 : Schéma illustrant le mécanisme de formation de la couche interne croissant sur un acier 316L en milieu primaire des REP à 325°C proposé dans ces travaux ; a) Etat initial : couche d'oxyde et présence d'eau dans le milieu b) adsorption des molécules d'eau en surface c) dissociation des molécules d'eau et entrée de l'oxygène dans le réseau de l'oxyde d) diffusion de l'hydrogène de l'interface solution/oxyde à l'interface oxyde/alliage e) diffusion de l'oxygène de l'interface externe à l'interface interne et contre-diffusion des lacunes f) croissance de l'oxyde, absorption et accumulation de l'hydrogène dans l'alliage.

4. Effet des défauts sur le transport de O et H

Après avoir décrit le mécanisme de formation de la couche interne dans le cas d'un oxyde formé sur un échantillon de référence, le but de ce paragraphe est de voir si les défauts présents dans la microstructure initiale modifient le transport de l'oxygène et de l'hydrogène à travers cette couche d'oxyde. Ainsi, des essais en double séquence, identiques à ceux présentés dans le § 2.1, ont été réalisés sur deux échantillons implantés xénon. Les profils SIMS obtenus sur ces deux échantillons sont présentés sur la Figure 86. De nouveau, le temps d'abrasion a été converti grâce à la détermination des vitesses d'érosion après mesure de l'épaisseur d'oxyde par NRA et mesure de la profondeur du cratère par profilométrie. Le signal de chrome ne présentant pas un seul pic comme dans le cas des échantillons de référence, l'interface entre la couche externe et la couche interne a été déterminée grâce au signal d'oxygène 16. Il a été montré dans le chapitre 3 que les échantillons implantés xénon présentaient une couche externe composée de gros cristallites, une couche intermédiaire issue de l'oxyde formé lors de l'implantation et une couche interne. Le profil d'oxygène 16 permet de retrouver ces trois parties de l'oxyde : le premier pic correspond à la couche précipitée, le

deuxième à l'oxyde formé lors de l'implantation et le plateau à la couche interne. Les interfaces délimitées en pointillés bleus sur la Figure 86 correspondent, de gauche à droite, à l'interface (couche formée lors de l'implantation)/(couche interne) et (couche interne)/(alliage).

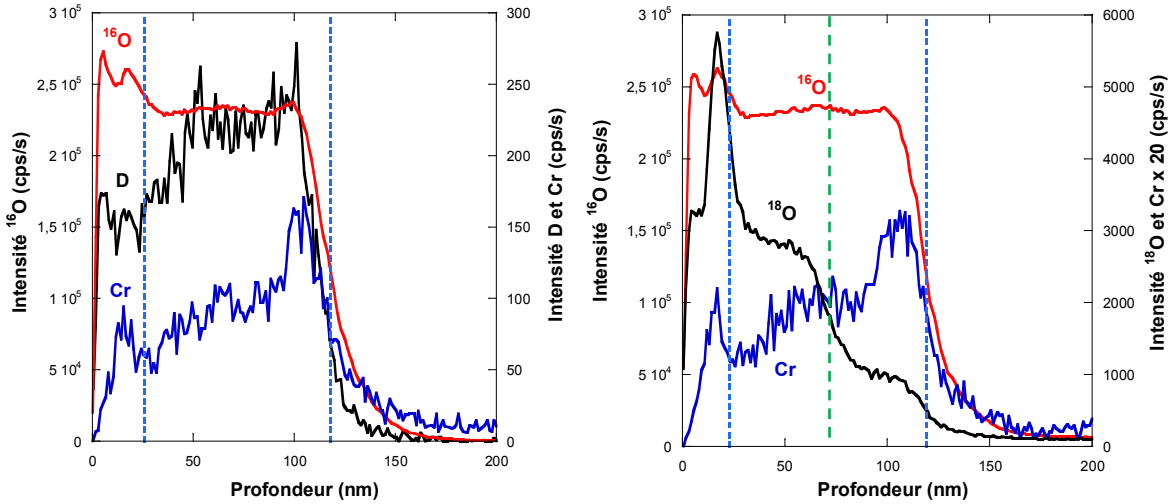


Figure 86 : Profils de distribution, en fonction de la profondeur, du Cr, de ^{16}O , du D (a) et de ^{18}O (b) obtenus par SIMS sur deux échantillons de 316L implanté xénon puis exposé à 325°C, 600 h en milieu primaire naturel et 16 h en milieu primaire marqué par du D pour l'un (a) et par de ^{18}O pour l'autre (b) ; les traites pointillés bleu matérialisent, respectivement de gauche à droite, les interfaces couche formée lors de l'implantation/couche interne et couche interne/alliage et les pointillés vert délimitent l'interface entre les deux régimes de diffusion.

Le profil de deutérium obtenu par SIMS sur un échantillon implanté xénon présente un plateau dans la couche interne comme dans le cas de l'échantillon de référence (§ 2.2.2) et montre que cet élément diffuse rapidement au sein de cette couche. Au contraire, le profil d'oxygène 18 obtenu sur l'échantillon implanté xénon est complètement différent de celui obtenu sur l'échantillon de référence qui présentait un profil de diffusion classique. En effet, trois zones peuvent être distinguées sur le signal de l'oxygène 18. La première est un pic qui indique un échange isotopique dans la couche formée lors de l'implantation. Cet échange $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ témoigne d'une évolution de cette couche au cours du temps. Les deux autres zones remarquables du profil se situent dans la couche interne. On constate la présence d'une première zone dans laquelle le signal d' ^{18}O diminue lentement avant que sa décroissance ne s'accélère. Une deuxième décroissance plus lente suivie de nouveau d'une chute plus rapide de signal au niveau de l'interface oxyde/alliage peut également être observée. Ce profil semble correspondre à deux régimes de diffusion successifs dans les deux zones différentes séparées par une interface matérialisée par les pointillés verts sur la Figure 86-b). Il est donc impossible de déterminer, à partir de cette expérience, un coefficient de diffusion de l'oxygène dans la couche interne formée sur un acier 316L implanté xénon et exposé à 325°C en milieu primaire.

Les deux profils d' ^{16}O présentés sur la Figure 86 et les épaisseurs d'oxyde étant similaires, il est possible de comparer le signal de l' ^{18}O obtenu sur un échantillon à celui du D obtenu sur l'autre échantillon. Ces profils sont reportés sur la Figure 87 où ils sont superposés à une

image obtenue par MET en coupe transverse permettant de visualiser la couche d'oxyde interne.

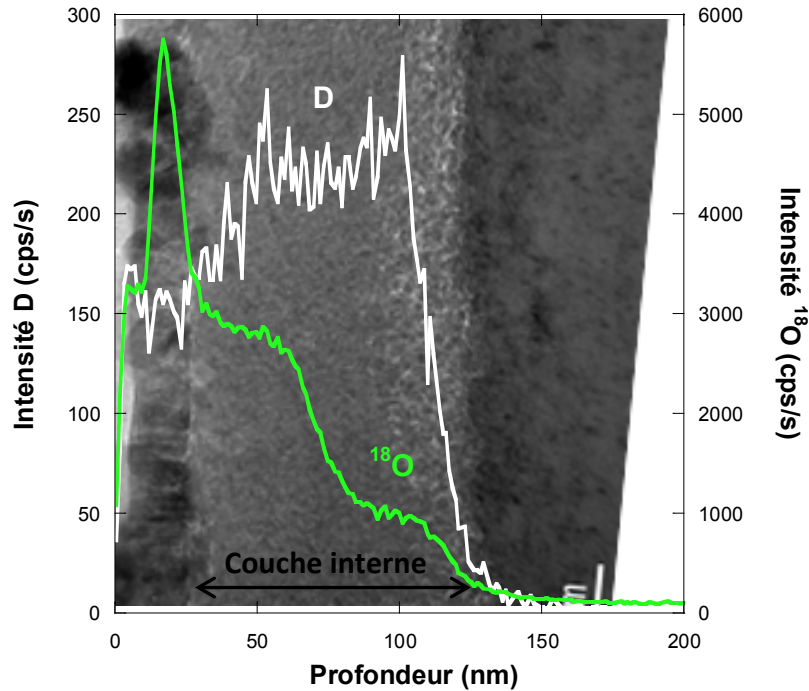


Figure 87 : Comparaison des profils de distribution de ^{18}O et du D en fonction de la profondeur, obtenus par SIMS sur des échantillons de 316L implanté xénon puis exposé à 325°C, 600 h en milieu primaire naturel et 16 h en milieu primaire marqué par soit par de ^{18}O , soit par du D ; Image MET en arrière-plan d'un échantillon implanté xénon puis exposé 600 h en milieu primaire à 325°C.

Cette superposition montre que l'oxygène et l'hydrogène ne sont pas transportés de manière couplée. De plus, le couplage des profils et de l'image permet de confirmer le positionnement des interfaces et prouve que le pic de l'oxygène observé correspond bien à la couche d'oxyde formé lors de l'implantation.

5. Bilan du chapitre

5.1. Récapitulatif des résultats

L'étude du transport de l'oxygène et de l'hydrogène à travers la couche d'oxyde a permis d'aboutir à l'écriture d'un mécanisme de formation de la couche interne associé à l'absorption et à l'accumulation de l'hydrogène dans l'alliage. La comparaison des signaux d'oxygène 18 obtenus sur les échantillons de référence et les échantillons implantés xénon montre clairement que les défauts jouent un rôle sur la diffusion de l'oxygène puisque les profils sont nettement différents. Cependant, le signal de deutérium présente un plateau dans l'oxyde interne pour les deux catégories d'échantillons (référence et implanté xénon). Ainsi, il n'est pas possible de déterminer si les défauts ont un effet sur le transport de l'hydrogène. Pour les deux types d'échantillons, les observations permettent de montrer que la diffusion de l'oxygène et de l'hydrogène s'effectue majoritairement de façon non couplée puisque dans les deux cas les profils de l'oxygène 18 et du deutérium sont différents.

5.2. Discussion

A partir des résultats présentés dans ce chapitre, il est possible de mettre en avant quatre points de discussion :

- la comparaison des mécanismes de diffusion entre les couches d'oxydes formées sur les alliages à base nickel ou à base fer, lors de leur exposition en milieu primaire,
- le lien entre la teneur en Cr dans la couche interne et le coefficient de diffusion de l'oxygène à travers cette couche,
- l'effet des défauts sur les phénomènes de transport au sein de la couche d'oxyde,
- l'absorption et l'accumulation d'hydrogène et son effet potentiel sur les processus de CSC.

5.2.1. Comparaison des mécanismes de diffusion entre les couches d'oxydes formées sur les alliages à base nickel et à base fer

Ce chapitre a permis d'écrire un mécanisme de formation de la couche interne formée sur les aciers 316 L en milieu primaire REP à 325°C. Il prend en compte les résultats obtenus par SIMS qui montrent que la diffusion de l'oxygène et de l'hydrogène à travers la couche interne n'est pas ou peu couplée. Ce résultat est différent de celui obtenu par Jambon^[Jam12] dans le cas des alliages à base nickel exposés également au milieu primaire à 325°C. En effet, la diffusion de l'hydrogène à travers la couche interne apparaît plus lente dans le cas des alliages à base nickel puisque contrairement aux alliages à base fer, la distribution du deutérium dans cette couche ne présente pas de plateau mais suit un profil de diffusion. A l'inverse, le plateau observé dans le cas de la couche interne formée sur un acier de type 316L prouve que la diffusion de H dans l'oxyde n'est pas limitante vis-à-vis de la cinétique d'absorption de cet élément. Le transport plus lent de l'hydrogène à travers la couche interne dans le cas des alliages base nickel peut s'expliquer par le couplage des transports de l'oxygène et de l'hydrogène sous la forme d'un ion OH_o^* . La couche d'oxyde formée sur les alliages base nickel apparaît donc comme une barrière protectrice vis-à-vis de la pénétration de l'hydrogène et l'étape limitante de la cinétique d'absorption d'hydrogène peut résider dans la diffusion de cet élément à travers la couche d'oxyde interne. La diffusion plus rapide de l'hydrogène dans les couches d'oxyde formées sur les aciers inoxydables laisse penser que la quantité d'hydrogène absorbé par l'alliage sous-jacent doit être plus importante que dans le cas des alliages à base nickel. Il est à noter que la différence entre les résultats obtenus dans cette étude et dans celle de Jambon peut également être dû à la microstructure initiale puisque dans le cas de l'étude réalisée sur les alliages à base nickel, les échantillons sont des monocristaux qui peuvent présenter une densité de défauts de surface différente des échantillons étudiés ici.

5.2.2. Effet de la teneur en Cr dans l'oxyde sur le coefficient de diffusion de l'oxygène

Il a été remarqué dans le chapitre 3 qu'il semble exister un lien entre la composition en Cr et en Mo de la couche interne et l'épaisseur d'oxyde formé. Le chrome est connu pour son effet protecteur vis-à-vis de la corrosion. En effet, l'ajout de cet élément dans un alliage est

généralement réalisé afin de créer un film passif riche en chrome permettant de ralentir la cinétique de corrosion. Dans le cadre de ces travaux, deux coefficients de diffusion de l'oxygène à travers la couche interne ont été déterminés et évalués à $(2 \pm 1) \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dans le cas de l'échantillon de référence (cf. « annexe : complément d'analyse SIMS ») et $(9 \pm 1) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'échantillon traité thermiquement (cf. 2.2.1 de ce chapitre). La Figure 88 permet de comparer les coefficients de diffusion obtenus dans cette étude avec ceux de la littérature, mesurés à la même température, en fonction de la teneur en chrome dans la couche interne. Perrin *et al.* [Per13] ont déterminé ces coefficients sur un acier 316L (référence et implanté proton à 3 MeV) exposé en milieu primaire à 325°C alors que Lefaix *et al.* [Lef11] ont étudié le cas d'un alliage base nickel de type 690 dans les mêmes conditions d'oxydation.

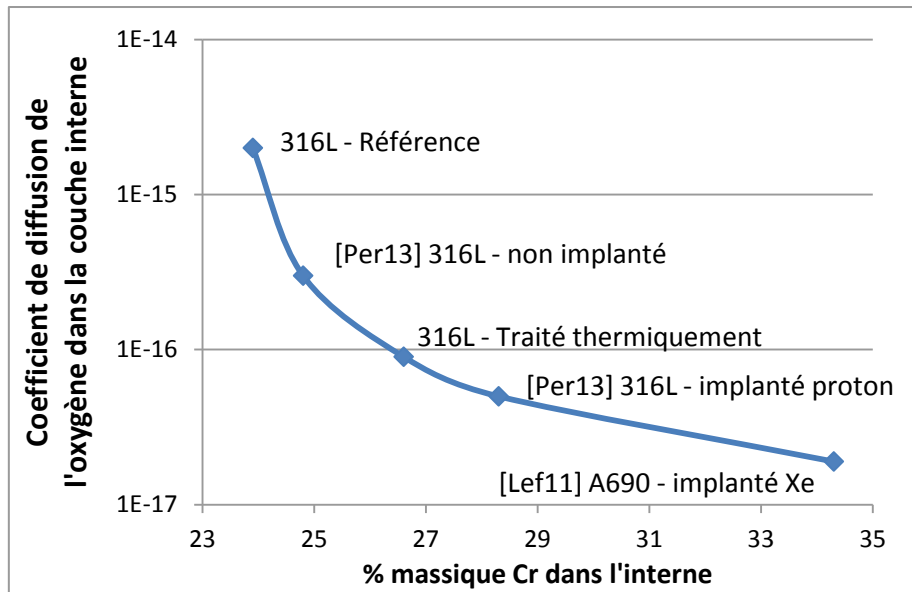


Figure 88 : Coefficients de diffusion de l'oxygène au sein de la couche interne formée sur un acier de type 316L ou 690 exposé en milieu primaire à 325°C en fonction de la teneur en Cr dans cette couche.

Ce résultat montre que plus la couche interne est riche en Cr plus le coefficient de diffusion de l'oxygène dans cette couche est faible. L'augmentation de la teneur en Cr dans la couche interne va ainsi engendrer un apport en oxygène plus faible et une diminution de l'épaisseur d'oxyde en accord avec les observations présentées dans les chapitres 3 et 4. Le lien entre la teneur en Cr dans l'oxyde et les défauts de la microstructure initiale semble un peu plus difficile à établir. En effet, tous les échantillons ayant subi une modification de la densité de défauts (par implantation ou par traitement thermique) présentent une couche interne plus riche en Cr et plus fine que dans le cas de la référence alors que la densité de défauts a été augmentée dans un cas et diminuée dans l'autre. Cependant, si l'on considère qu'il existe deux catégories de défauts : une qui serait néfaste vis-à-vis de l'apport en Cr (par exemple les défauts liés à l'écrouissage) et une qui serait bénéfique (défauts créés par implantation), il est possible d'imaginer que le traitement thermiquement induirait une diminution de la densité des défauts néfastes et qu'au contraire l'implantation engendrerait la création de défauts bénéfiques à l'apport de Cr au sein de la couche interne. Cette hypothèse pourrait ainsi expliquer le lien entre la microstructure initiale, la teneur en chrome de la couche interne formée en milieu primaire et son épaisseur.

Il serait intéressant de réaliser des échantillons possédant uniquement un type de défauts (dislocations créées par déformation ou par implantation, cavités,...) afin d'essayer de comprendre le rôle de chaque type de défauts vis-à-vis de la diffusion du Cr.

5.2.3. Effet des défauts dans l'alliage sur les phénomènes de transport dans l'oxyde

Dans le chapitre 2, il a été montré que la microstructure de l'échantillon implanté xénon avant exposition en milieu primaire était divisée en deux zones (une contenant une densité de cavités importante et une dans laquelle la densité de défauts est plus faible) mise en évidence sur la Figure 89.

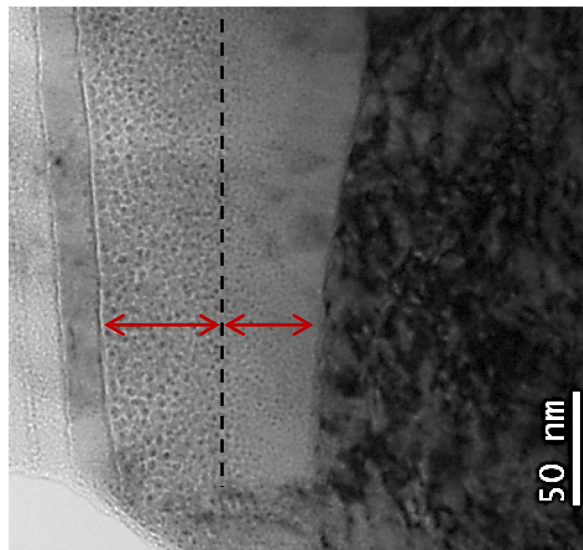


Figure 89 : Echantillon implanté xénon avant exposition en milieu primaire : observation par MET mettant en évidence les deux zones de la microstructure avant exposition en milieu primaire.

La Figure 90 présente une corrélation entre l'image MET de la Figure 89 de la microstructure avant exposition en milieu primaire, le profil de ^{18}O obtenu par SIMS et les profils de Fe, de Cr et de Ni et d'O naturel obtenus par EDX après 600 h d'exposition en milieu primaire. Les traits noirs représentent de gauche à droite l'interface externe et interne de la couche enrichie en Cr et le trait en pointillés délimite les deux zones de défauts présentées dans la Figure 89. Cette représentation permet de relier les deux régimes de diffusion observés sur le profil de ^{18}O aux deux zones de défauts de la microstructure initiale. La densité de cavités présente dans l'alliage après implantation semble donc jouer un rôle sur la diffusion de l'oxygène au sein de la couche d'oxyde formé lors de l'exposition du matériau en milieu primaire à 325°C. De plus, il est à noter qu'il existe de petites modifications de composition entre ces deux couches.

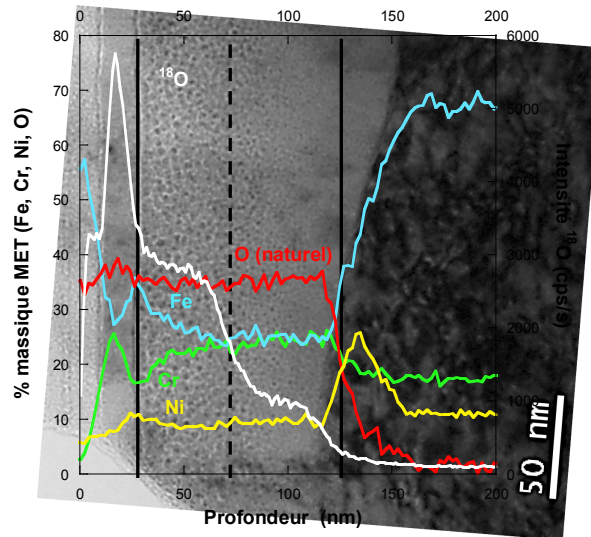


Figure 90 : Superposition de l'image MET représentant la microstructure initiale de l'échantillon implanté aux ions xénon et des profils de ^{18}O obtenu par SIMS et de l'O naturel, du Fe, du Cr et du Ni obtenu par EDX au MET après 600 h d'exposition en milieu primaire à 325°C.

La présence de deux zones de défauts différentes au sein de l'alliage entraîne la formation d'oxydes ayant des propriétés différentes vis-à-vis du transport anionique au sein de l'oxyde. Ainsi, la quantité et la nature des défauts présents initialement au sein de la microstructure de l'alliage semblent jouer un rôle sur les propriétés de transport dans l'oxyde formé.

5.2.4. Effet potentiel de l'absorption et de l'accumulation d'hydrogène sur les processus de CSC

L'étude de l'absorption de l'hydrogène par l'alliage a montré qu'il existait un enrichissement dans la zone sous-jacente à l'oxyde. Deux hypothèses pouvant expliquer cette accumulation d'hydrogène ont été proposées dans ce chapitre. Cependant, la présence d'un enrichissement en nickel corrélé à l'accumulation d'hydrogène semble confirmer les résultats de Kruska *et al.* [Kru11] à une échelle plus globale et laisse penser que cette accumulation est la conséquence du piégeage de l'hydrogène dans l'alliage sous-jacent. En effet, la formation de la couche externe par diffusion cationique implique la création de lacunes à l'interface oxyde/alliage, qui peuvent piéger l'hydrogène [Mye79]. Le départ des cations, principalement du fer, ainsi que la formation d'un oxyde ayant une teneur très faible en nickel va engendrer l'apparition d'un enrichissement en cet élément dans une zone d'alliage au voisinage direct de l'interface oxyde/alliage. Ces deux enrichissements étant corrélés, l'accumulation de l'hydrogène au voisinage direct de l'interface semble due à un piégeage dans l'alliage sous-jacent dans une zone dans laquelle un enrichissement en nickel est observé, qui semble être la conséquence de l'accumulation de lacune de fer suite à la diffusion cationique permettant de former la couche externe.

La présence d'hydrogène dans le matériau peut jouer un rôle sur les propriétés mécaniques de l'alliage via des phénomènes de fragilisation par l'hydrogène (FPH). Vis-à-vis des mécanismes de CSC et notamment de l'amorçage des fissures, une accumulation d'hydrogène peut entraîner une fragilisation des liaisons métalliques. Ceci est particulièrement vrai au

niveau des joints de grains de l'alliage qui sont des zones préférentielles de pénétration d'oxyde. La Figure 91 présente une image MET d'une pénétration d'oxyde observée sur un joint de grains de l'échantillon implanté proton après 600 h d'oxydation et le profil EDX associé traversant le joint de grain juste en dessous de cette pénétration.

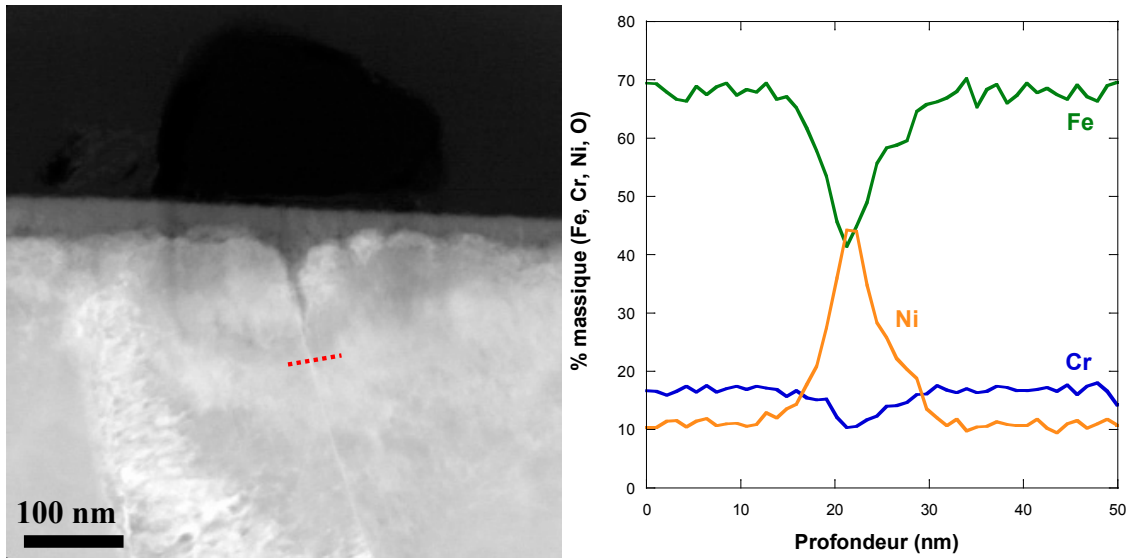


Figure 91 : Observation par MET en coupe transverse d'une pénétration d'oxyde sur un échantillon implanté proton après 600 h d'oxydation en milieu primaire à 325°C a) image TEM b) profil EDX réalisé le long de la ligne rouge présentée sur la Figure 91-a).

La composition du joint de grains se trouvant juste à la pointe de cette pénétration atteint 44% en masse de Ni c'est-à-dire une augmentation d'environ 40% par rapport à l'enrichissement en nickel observé généralement dans l'alliage sous-jacent à l'oxyde sur ce type d'échantillon. Si le lien entre la zone défectueuse enrichie en nickel et en hydrogène est avéré, on peut penser que plus l'enrichissement en nickel est important, plus le nombre de pièges et la teneur en hydrogène le sont également. Ainsi, la formation de ce type de pénétration pourrait engendrer une fragilisation du matériau due à la fois à la forte concentration en hydrogène et en lacunes. En effet, il a été montré sur un alliage 600 que l'application d'un potentiel cathodique, qui permet à l'hydrogène d'être absorbé en grande quantité par le matériau, accélère fortement la fissuration ^[Tot87], même à la température du milieu primaire. De plus, des concentrations en hydrogène très importantes ont été observées près des surfaces de rupture (zones les plus contraintes et déformées des éprouvettes) ^[Tot87].

Dans le cas des aciers inoxydables exposés en milieu primaire, il a été montré ici que la corrosion généralisée conduit à l'apparition d'une zone enrichie nickel et en hydrogène dans l'alliage directement sous-jacent à l'oxyde. Les observations présentées sur la Figure 91 semblent également montrer que l'enrichissement en Ni peut être amplifié dans des cas de corrosion plus localisée au niveau des joints de grains. En considérant d'une part que cet enrichissement en Ni constitue un observable de la surconcentration locale en lacunes dans l'alliage, et d'autre part que la couche d'oxyde formé sur l'acier inoxydable ne semble pas être une barrière efficace à l'absorption d'hydrogène, les joints de grains sous-jacent à des pénétrations d'oxyde constituent des zones d'accumulation de lacunes et d'hydrogène, qui pourraient favoriser l'amorçage de fissures intergranulaires. Cependant, pour étayer cette

hypothèse, il serait nécessaire de vérifier la corrélation entre les enrichissements en Ni et H au niveau d'un joint de grains sous-jacent à une pénétration d'oxyde.

Conclusions

L'objectif de cette étude était de mieux appréhender le mécanisme d'oxydation, et le rôle des défauts d'irradiation sur ce dernier, dans le cas d'un acier inoxydable austénitique de type 316L exposé au milieu primaire des réacteurs à eau sous pression.

L'état de l'art a permis de mettre en avant la formation d'une couche d'oxyde duplex lors de l'exposition des aciers inoxydables en milieu aqueux à haute température, composée d'une couche interne continue et d'une couche externe discontinue. Cependant très peu d'études sont consacrées aux mécanismes de formation de ces deux couches. De plus, cette étude bibliographique a également mis en évidence le manque de données sur l'effet des défauts d'irradiations sur la formation de ces couches d'oxydes, sur les vitesses d'oxydation associées, ainsi que sur les mécanismes mis en jeu au cours du processus de corrosion.

Afin de mieux appréhender le rôle des défauts d'irradiation sur ce phénomène de corrosion, des échantillons présentant différents types de défauts ont été préparés : des échantillons de référence, des échantillons implantés aux protons, des échantillons implantés aux ions xénon et des échantillons ayant subi un traitement thermique.

La microstructure de ces échantillons avant exposition en milieu primaire a été caractérisée par MET. Ces observations ont révélé une densité de défauts importante en surface des échantillons de référence. La microstructure de chaque échantillon ayant subi un traitement a été comparée à celle des échantillons de référence, ce qui a révélé :

- une diminution de la densité de dislocations avec la profondeur sur les échantillons traités thermiquement,
- une augmentation de la densité de dislocations sur une profondeur d'environ 1 μm dans le cas des échantillons implantés aux protons,
- l'apparition de cavités et d'une zone affectée par l'implantation d'environ 90 nm de profondeur sur les échantillons implantés aux ions xénon.

La caractérisation des échantillons de référence après 600 h d'exposition en milieu primaire a permis de confirmer la structure de la couche d'oxyde formée sur les aciers inoxydables austénitiques divisée en deux parties :

- une couche externe composée de cristallites riche en Fe,
- une couche interne enrichie en Cr et composée de deux sous-couches se différenciant par de petites modifications de composition et de morphologie.

La présence d'une zone enrichie en nickel dans l'alliage sous-jacent à l'oxyde a également été observée.

La comparaison des résultats obtenus sur les échantillons de référence à ceux obtenus sur les échantillons ayant subi un traitement a permis de montrer que les défauts présents dans l'alliage influençaient la formation de la couche d'oxyde en modifiant :

- la taille et de la densité des cristallites de la couche externe,
- la composition et l'épaisseur de la couche interne,
- le pourcentage maximum de nickel dans l'alliage sous-jacent.

Cependant, aucun effet des défauts présents dans l'alliage avant exposition en milieu primaire n'a été observé sur la structure cristallographique ou la morphologie de la couche d'oxyde.

L'évolution de l'épaisseur de la couche interne, de la taille et de la densité des cristallites de la couche externe apparaît comme étant liée à la composition de la couche interne et plus précisément à la teneur en Cr et en Mo de cette couche. La présence de défauts semble jouer un rôle sur la composition de la couche interne qui implique une modification des propriétés de transport au sein de cette couche, ces dernières régissant à la fois la croissance des oxydes interne et externe.

L'étude de la cinétique de croissance de la couche interne a permis de caractériser ses évolutions d'épaisseur en fonction du temps d'exposition et du traitement subi par l'acier inoxydable avant son immersion en milieu primaire. Il a ainsi été montré que les échantillons ayant subi un traitement (thermique ou d'implantation) présentent une couche interne plus fine que l'échantillon de référence. Cette étude a également permis de mettre en évidence des cinétiques de types logarithmique pour les échantillons implantés alors que les courbes cinétiques obtenues sur les échantillons non implantés (référence et traité thermiquement) ne peuvent être ajustées par une loi cinétique classique. Ces observations ont mis en évidence des différences au niveau des étapes limitant la cinétique du processus d'oxydation, selon que celui-ci se déroule à la surface des échantillons implantés ou non implantés. Ce résultat montre que le mécanisme de corrosion de cet acier peut être modifié suite à la présence de défauts préexistants en sub-surface de l'alliage, avant exposition en milieu primaire.

Ces mécanismes ont été étudiés par des expériences mettant en jeu des traceurs isotopiques et des essais d'oxydation en mono- et double-séquence qui permettent de mieux appréhender la diffusion de l'oxygène et de l'hydrogène dans la couche interne. Le coefficient de diffusion de l'oxygène au sein de la couche interne a été évalué lorsque que les profils obtenus le permettaient et un lien entre la teneur en Cr dans la couche d'oxyde et le coefficient de diffusion de l'oxygène semble avoir été établi. En effet, l'augmentation de la teneur en Cr dans l'oxyde semble conduire à une diminution du coefficient de diffusion de l'oxygène. Il a également été montré que le transport de l'oxygène et de l'hydrogène au sein de l'oxyde interne n'est pas ou peu couplé dans le cas des aciers inoxydables austénitiques exposés au milieu primaire des REP à 325°C. Les résultats obtenus ont également mis en évidence le rôle des défauts présents dans le substrat avant exposition sur le transport de l'oxygène au sein de la couche d'oxyde. En effet, l'implantation d'ions xénon a créé deux zones de défauts qui ont engendrées lors de l'exposition en milieu primaire deux régimes de diffusion de l'oxygène différents au sein de l'oxyde formé. De plus, un enrichissement en hydrogène dans l'alliage sous-jacent a été mis en évidence et associé à la dissociation des molécules d'eau lors du processus de corrosion. Un rapprochement entre cet enrichissement en hydrogène et l'enrichissement en nickel dans l'alliage sous-jacent peut être établi. La coïncidence de ces enrichissements pourrait souligner l'existence de phénomène de piégeage de l'hydrogène par les lacunes métalliques injectées dans le substrat suite à la croissance cationique de la couche externe, et pose la question d'un éventuel effet fragilisant de ces interactions dans les processus d'IASCC.

En perspectives à ces travaux, plusieurs voies peuvent être explorées. La mise en évidence de l'absorption d'hydrogène dans l'alliage à proximité de l'interface alliage-oxyde a été liée à un phénomène de piégeage par les lacunes issues de la diffusion cationique. L'irradiation créant

également des défauts susceptibles de piéger l'hydrogène (et notamment des lacunes), il paraît important de mieux comprendre le rôle des défauts résultant de ce phénomène sur l'absorption d'hydrogène. Pour cela, une étude plus systématique des défauts créés par l'implantation sur un alliage industriel (en faisant par exemple varier le flux ou la nature de l'ion, tout autre paramètre étant fixé) pourrait permettre d'obtenir des microstructures spécifiques, présentant un type de défauts majoritaire (boucles, cavités, dislocations) et d'étudier son effet sur la prise d'hydrogène afin de comprendre si certains défauts sont plus favorables à l'absorption d'hydrogène que d'autres. Pour le déterminer, de l'hydrogène (ou du deutérium) pourra être introduit dans ces matériaux tout d'abord par chargement cathodique à plus basse température, dans le but de mieux caractériser les interactions hydrogène / défauts en s'affranchissant du rôle de la température et de la croissance d'un oxyde, puis par une expérience de corrosion en milieu primaire pour mieux appréhender la dynamique associée à ces interactions en conditions représentatives. Ensuite la distribution de l'hydrogène absorbé pourrait être analysée par SDL et comparée à la distribution des défauts qui pourrait être étudiée par MET. De plus, l'étude des énergies de piégeage de l'hydrogène grâce à des expériences de thermodésorption permettrait d'étudier les différents sites de piégeages et la concentration en hydrogène de chaque site en fonction des défauts créés. Enfin, comme l'hydrogène piégé par les défauts pourrait fragiliser le matériau et jouer un rôle sur les phénomènes d'IASCC, des expériences de dosage global d'hydrogène permettraient de vérifier si plus d'hydrogène pénètre dans l'alliage dans le cas où des défauts ont été créés.

Dans le cadre de cette étude, le matériau de référence a été choisi afin d'être représentatif de ceux utilisés pour la réalisation des composants internes des cuves de REP. Cependant, ce choix rend l'interprétation du rôle des défauts assez difficile du fait de la microstructure déjà riche en défauts à l'état initial. Une autre démarche consistant à créer des matériaux présentant une densité de défauts quasi-nulle puis d'insérer des défauts « modèles » (cavités, dislocations,...) par implantation ou par écrouissage pourrait également être envisagée. Cette méthode permettrait d'étudier l'effet de chaque défaut pris séparément sur les processus de corrosion et d'absorption d'hydrogène.

En parallèle de cette étude, il semble également intéressant de poursuivre le développement de la méthode d'analyse de l'hydrogène absorbé, *via* le couplage de la SDL et du traçage isotopique, dans l'objectif de quantifier l'accumulation de cet élément dans l'alliage sous-jacent à l'oxyde durant le processus de corrosion. Ce développement nécessite la fabrication d'échantillon de référence servant d'étalon pour le dosage. Dans cette optique, des quantités connues de deutérium pourraient être implantées dans des échantillons d'acier inoxydable. Ce type d'étalons permettrait de quantifier le signal de deutérium obtenu par SDL au voisinage de l'interface alliage/oxyde. Ainsi, le lien entre la quantité d'hydrogène accumulée et l'épaisseur d'oxyde formée en fonction du temps d'exposition pourrait alors être étudié.

L'étude de l'effet de l'irradiation sur la corrosion des aciers inoxydables austénitiques fait intervenir de nombreux paramètres liés au matériau, au milieu et à l'irradiation. L'étude présentée ici constitue une première étape de compréhension du rôle des défauts d'irradiation sur la corrosion. Cependant, la simultanéité des processus de corrosion et d'irradiation n'a pas été prise en compte et est susceptible de complexifier plus encore l'étude des phénomènes mis

en jeu. En effet, l'étude concomitante des phénomènes d'irradiation et de corrosion nécessite la prise en compte de processus supplémentaires tels que la radiolyse de l'eau et la création continue de défauts dans l'alliage et dans l'oxyde. Ainsi des expériences d'exposition simultanée au milieu primaire et au flux neutronique, suivies d'une analyse des processus de corrosion, semblent nécessaires pour compléter les résultats acquis lors des études d'oxydation post-implantation, dans l'objectif d'aboutir à une description plus fine des effets de l'irradiation sur les phénomènes de corrosion.

Références bibliographiques

- [Afc85] AFCEN, Règles de conception et de construction des matériels mécaniques des îlots nucléaires REP (RCC-M). Electro-Nucléaires, Editor. 1985.
- [Aga09] Agaev T.N., 2009, « Effect of irradiation on preliminarily radiation-oxidation-treated stainless steel », *Metal Science and Heat Treatment*, Vol. 51, No. 1 – 2 (Janvier), p 49-51.
- [Ams78a] Amsel G., J.P. Nadai, C. Ortega, S. Rigo, J. Siejka, Precision absolute thin film standard reference targets for nuclear reaction microanalysis of oxygen isotopes – Part I, *Nuclear Instruments And Methods*, Vol. 149, Issue: 1-3, 1978 (janvier), p. 705-712.
- [Ams78b] Amsel G., J.P. Nadai, C. Ortega, J. Siejka, Precision absolute thin film standard reference targets for nuclear reaction microanalysis of oxygen isotopes, *Nuclear Instruments And Methods – Part II*, Vol. 149, Issue: 1-3, 1978 (janvier), p. 713-720.
- [App95] Appannagaari N., S. N. Basu, Modeling of O-18 tracer distribution during “double oxidation” experiments for inward growing scales, *Journal of Applied Physics*, Vol. 78, 1995, p 2060-2069.
- [Bas87] Basu S. N. et J. W. Halloran, 1987, « Tracer Isotope Distribution in Growing Oxide Scales », *Oxidation of Metals*, Vol. 27, No. 3/4 (Avril), p 143.
- [Ber05] Berger P., G. Revel, Microsonde nucléaire – Principe et appareillage, *Techniques de l'ingénieur*, p2563v2, 2005 (septembre), 16 p.
- [Bis10] Bisor-Melloul C., Compréhension des mécanismes de prise d'hydrogène des alliages de zirconium en situation de corrosion en conditions REP : impact des hydrures sur la corrosion du Zy-4, Thèse (Evry - 2010) 260.
- [Bru99] Bruemmer S.M., E.P. Simonen, P.M. Scott, P.L. Andresen, G.S. Was et J.L. Nelson, 1999, « Radiation-induced material changes and susceptibility to intergranular failure of light-water-reactor core internals », *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 274, Issues 3 (Septembre), p 299-314.
- [Can06] Cano E., L. Martinez, J. Simancas, F.J. Perez-Trujillo, C. Gomez et J.M. Bastidas, 2006, « Influence of N, Ar and Si ion implantation on the passive layer and corrosion behaviour of AISI 304 and 430 stainless steels », *Surface & Coatings Technology*, Vol. 200, Issues 16-17 (Avril), p 5123-5131.
- [Che03] Chevalier S., G. Strehl, J. Favregeon, F. Desserrey, S. Weber, O. Heintz, G. Borchardt et J. P. Larpin, 2003, « Use of oxygen isotope to study the transport mechanism during high temperature oxide scale growth », *Materials at High Temperatures*, Vol. 20, Issue 3 (Janvier), p 253-259.
- [Cis12] Cissé S., L. Laffont, B. Tanguy, M-C. Lafont et E. Andrieu, 2012, « Effect of surface preparation on the corrosion of austenitic stainless steel 304L in high temperature steam and simulated PWR primary water », *Corrosion Science*, Vol. 56 (Mars), p 209-216.
- [Dac98] Da Cunha Belo M., M. Walls, N.E. Hakiki, J. Corset, E. Picquenard, G. Sagon et D. Noel, 1998 « Composition, structure and properties of the oxide films formed on the stainless steel 316L in a primary type PWR environment », *Corrosion Science*, Vol. 40, No. 2/3 (Février/Mars), p 447-463.
- [Die12] Dieudonné T., Mécanismes d'absorption de l'hydrogène en milieux aqueux dans des aciers austénitiques Fe-Mn-C : conséquences sur l'endommagement, Thèse (Evry - 2012) 272.
- [Edi75] Edington J.W., 1975, « Practical Electron Microscopy in Materials Science: Interpretation of Transmission Electron Micrographs », Eindhoven: Philips Technical Library, p. 65
- [Edw03a] Edwards D.J., E.P. Simonen et S.M. Bruemmer, 2003, « Evolution of fine-scale defects in stainless steels neutron-irradiated at 275°C », *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 317, Issue 1 (Avril), p 13-31.

- [Edw03b] Edwards D.J., E.P. Simonen, F.A. Garner, L.R. Greenwood, B.M. Oliver et S.M. Bruemmer, 2003, « Influence of irradiation temperature and dose gradients on the microstructural evolution in neutron-irradiated 316SS », *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 317, Issue 1 (Avril), p 32-45.
- [Edw99] Edwards D.J., Radiation hardening in austenitic stainless steels irradiated in LWR'S, 9th International Conference on Environmental Degradation of Nuclear Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, Newport Beach, California, August 1-5, 1999.
- [Eti08] Etienne A., B. Radiguet, P. Pareige, J.-P. Massoud et C. Pokor, 2008, « Tomographic atom probe characterization of the microstructure of a cold worked 316 austenitic stainless steel after neutron irradiation », *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 382, Issue 1 (Novembre), p 64-69.
- [Fla08] Flávio de Campos M., S.A. Loureiro, D. Rodrigues, M. Do Carmo Silva, N. Batista de Lima, Estimative of the Stacking Fault Energy for a FeNi(50/50) Alloy and a 316L Stainless Steel, *Materials science forum*, Vol. 591 – 593, 2008, p 3-7.
- [For88] Forcey K.S., D.K. Ross, J.C.B. Simpson, D.S. Evans, Hydrogen transport and solubility in 316L and 1,4914 steels for fusion reactor application, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 160, 1988, p 117-124.
- [Fuk00] Fukuda T., M. Sagisaka, Y. Isobe, A. Hasegawa, M. Sato, K. Abe, Y. Nishida, T Kamada et Y. Kaneshima, 2000, « Microstructural changes of austenitic steels caused by proton irradiation under various conditions », *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 283-287, Issue 1 (Décembre), p 263-267.
- [Fuk06] Fukuya K., K. Fujii, H. Nishioka et Y. Kitsunai, 2006, « Evolution of Microstructure and Microchemistry in Cold-worked 316 Stainless Steels under PWR Irradiation », *Journal of Nuclear Science and Technology*, Vol. 43, No. 2, p. 159-173.
- [Fuk98] Fukuda T., T. Aoki, Y. Isobe, T. Furuya, A. Hasegawa et K. Abe, 1998, « Microchemical and microstructural changes of austenitic steels caused by proton irradiation following helium implantation », *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 258-263, Issue 2 (Octobre), p 1694-1699.
- [Gan01] Gan J. et G.S. Was, 2001, « Microstructure evolution in austenitic Fe-Cr-Ni alloys irradiated with protons : comparison with neutron-irradiated microstructures », *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 297, Issue 2 (Août), p 161-175.
- [Gan97] Gan J., T. Allen, G.S. Was, 1997, « The dependence of proton irradiated microstructure on dose, temperature and composition of austenitic stainless steels », *Materials Research Society Symposium – Proceedings*, Vol. 439, p 445-450.
- [Ger12] Gérard R., C. Pokor, *Internals components : design and main ageing mechanisms*, Soteria – Training Symposium on irradiation effects in structural materials for nuclear reactors, Séville (Espagne), 17-21 Septembre 2012.
- [Gho13] Ghosh S., M. K. Kumar et V. Kain, 2013, « High temperature oxidation behavior of AISI 304L stainless steel : Effect of surface working operations », *Applied Surface Science*, Vol. 264 (Janvier), p 312-319.
- [Gui04] Guisnet M., C. Naccache, *Catalyse hétérogène – Mode d'action des catalyseurs*, J1250, 2004 (décembre), 13p.
- [Gur04] Gurbich A.F., S.L. Molodtsov, Application of IBA techniques to silicon profiling in protective oxide films on a steel surface, *Nuclear Instruments And Methods in physics research*, B226, 2004, p 637-643.
- [Hat12] Hatano Y., J. Shi, N. Yoshida, N. Futugami, Y. Oya, H. Nakamura, Measurement of deuterium and helium by glow-discharge optical emission spectroscopy for plasma-surface interaction studies, *Fusion Engineering and Design*, Vol. 87, 2012, p 1091-1094.
- [Hey03] E. Heyn, *The Metallographist*, Vol. 5, 1903, pp. 39-64.

- [Jam11] Jambon F., L. Marchetti, F. Jomard, et J. Chêne, 2011, « Mechanism of hydrogen absorption during the exposure of alloy 600-like single-crystals to PWR primary simulated media », *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 414, Issue 3 (Juillet), p 386-392.
- [Jam12] Jambon F., Mécanismes d'absorption d'hydrogène et interactions hydrogène – défauts : implications en corrosion sous contrainte des alliages à base nickel en milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée. Thèse Physico-chimie des matériaux, Saclay, Université d'Evry Val d'Essonne, 2012, 234 p.
- [Jam13] Jambon F., L. Marchetti, F. Jomard, et J. Chêne, 2013, « Characterisation of oxygen and hydrogen migration through oxide scales formed on nickel-base alloys in PWR primary medium conditions », *Solid State Ionics*, Vol. 231(Février), p 69-73.
- [Jia07] Jiao Z., J.T. Busby et G.S. Was, 2007, « Deformation microstructure of proton-irradiated stainless steels », *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 361, Issue 2-3 (Avril), p 218-227.
- [Kim95] Kim Y.-J., 1995, « Characterization of the Oxide Film Formed on Type 316 Stainless Steel in 288°C Water in Cyclic Normal and Hydrogen Water Chemistries », *Corrosion*, Vol. 51, Issue 1 (Novembre), p 849-860.
- [Kna91] Knacke O., O. Kubaschewski, K. Hesselmann, Thermochemical properties of inorganic substances, Springer-Verlag, Berlin (Allemagne), 1991, 2541p.
- [Krö56] Kröger F.A., H.J. Vink, Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids, *Solid State Physics*, Vol. 3, 1956, p 307-345.
- [Kru11] Kruska K., S. Lozano-Perez, D.W. Saxey, T. Terachi, T. Yamada G.D.W. Smith, 2011, « 3D atom-probe characterization of stress and cold-work in stress corrosion cracking of 304 stainless steel », Conference Proceedings of the 15th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors, USA.
- [Kru12] Kruska K., S. Lozano-Perez, D. W. Saxey, T. Terachi, T. Yamada, et G.D.W. Smith, 2012, « Nanoscale characterisation of grain boundary oxidation in cold-worked stainless steels », *Corrosion Science*, Vol. 63 (Octobre), p 225-233.
- [Lef11] Lefaix-Jeuland H., L. Marchetti, M. Pijolat, M. Sennour, R. Molins, Oxidation kinetics and mechanisms of Ni-base alloys in pressurised water reactor primary conditions: Influence of subsurface defects, *Corrosion Science*, Vol. 53, 2011, p 3914-3922.
- [Lem04] Lemaignan C., « Science des matériaux pour le nucléaire », Coll. Génie Atomique, EDP Science (France), 2004.
- [Lem14] Le Millier M., Fragilisation des aciers inoxydables austénitiques sous irradiation : évolution de la microstructure et amorçage de la corrosion sous contrainte assistée par l'irradiation en milieu REP. Thèse Science et Génie des matériaux, Paris, Ecole nationale supérieure des mines de Paris, 2014, 252 p.
- [Lis87] Lister D.H., R. D. Davidson et E. McAlpine, 1987, « The Mechanism and Kinetics of Corrosion Product Release from Stainless Steel in Lithiated High Temperature Water », *Corrosion Science*, Vol. 27, Issue 2, p 113-140.
- [Loz09] Lozano-Perez S., T. Yamada, T. Terachi, M. Schröder, C.A. English, G.D.W. Smith, C.R.M. Grovenor et B.L. Eyre, 2009, « Multi-scale characterization of stress corrosion cracking of cold-worked stainless steels and the influence of Cr content », *Acta Materialia*, Vol. 57, Issue 18 (Octobre), p 5361-5381.
- [Loz10] Lozano-Perez S., D. W. Saxey, T. Yamada et T. Terachi, 2010, « Atom-probe tomography characterization of the oxidation of stainless steel », *Scripta Materialia*, Vol. 62, Issue 11 (Juin) p 855-858.

- [Mar04] Marucco J.F., Chimie des solides : « Structures cristallines. Energie réticulaire », EDP Sciences, 2004, 256 p.
- [Mar07] Marchetti L., Corrosion généralisée des alliages à base nickel en milieu aqueux à haute température : apport à la compréhension des mécanismes. Thèse Génie des procédés, Saclay, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2007, 256 p.
- [May99] M. Mayer, SIMNRA, a Simulation Program for the Analysis of NRA, RBS and ERDA, Proceedings of the 15th International Conference on the Application of Accelerators in Research and Industry, J. L. Duggan and I.L. Morgan (eds.), American Institute of Physics Conference Proceedings 475, 1999, p. 541.
- [Mis08] Mishra S., P. Pant, K. Narashimhan, F. Samajdar, Microstructure evolution in three FCC materials during limited dome height test, Proceedings of the international conference on microstructure and texture in steels and other materials, Jamshedpur, Inde, 2008
- [Mis93] Mishin Y.M., G. Borchardt, Theory of oxygen tracer diffusion along grain boundaries and in the bulk in 2-stage oxidation experiments, Journal de Physique III, Vol. 3, N°4, 1993, p 863–881
- [Mon99] Montemor M.F., A.M.P. Simoes, M.G.S. Ferreira, M. Da Cunha Belo, The role of Mo in the chemical composition and semiconductive behaviour of oxide films formed on stainless steels, Corrosion Science, Vol. 41, 1999, p 17-34.
- [Mye79] Myers S. M., S. T. Picraux, R. E. Stolz, Defect trapping of ion-implanted deuterium in Fe, Journal of applied physics, Vol. 50, 1979, 5710-5719
- [Nem05] Nemoto Y., Y. Miwa, Y. Kaji et T. Tsukada, 2005, « Effect of ion irradiation and implantation of H and He on the corrosion behavior of austenitic stainless steel », *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 343, Issue 1-3 (Août), p 313-317.
- [Ole85] Olefjord I., B. Brox, and U. Jelvestam, Surface Composition of Stainless Steels during Anodic dissolution and Passivation Studied by ESCA, Electrochemical Science and technology, Vol. 132, N°12, 1985, p 2854-2861.
- [Pen10] Penzhorn R.D., Y. Torikai, S. Naoe, K. Akaishi, A. Perevezentsev, K. Watanabe, M. Matsuyama, Distribution and mobility of tritium in type 316 stainless steel, Fusion Sci. Technol., Vol. 5, 2010, p 185-195.
- [Per13] Perrin S., L. Marchetti, C. Duhamel, M. Sennour et F. Jomard, 2013, « Influence of Irradiation on the Oxide Film Formed on 316 L Stainless Steel in PWR Primary Water », *Oxidation of Metals*, Vol. 80, Issue 5-6 (Décembre), p 623-633.
- [Pok03] Pokor C., Caractérisation microstructurale et modélisation du durcissement des aciers austénitiques irradiés des structures internes des réacteurs à eau pressurisée, Thèse « Matériaux et Génie des Procédés », Grenoble : INPG, 2003, 201 p.
- [Pok04] Pokor C., Y. Brechet, P. Dubuisson, J.-P. Massoud et A. Barbu, 2004, « Irradiation damage in 304 and 316 stainless steels: experimental investigation and modeling. Part I: Evolution of the microstructure », *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 326, Issue 1 (Mars), p 19-29.
- [Reh83] Rehn L.E. et P.R. Okamoto, 1983, « Irradiation-induced phase transformations in binary nickel and palladium base alloys », Phase transformations during irradiation (F.V. Nolfi), 247 p.
- [Rob89] Robertson J., 1989, « The mechanism of high temperature aqueous corrosion of steel », *Corrosion Science*, Vol. 29, Issue 11-12, p 1275-1291.
- [Sar00] Sarrazin P., A. Galerie, J. Fouletier, Les mécanismes de la corrosion sèche : une approche cinétique, EDP Sciences, Les Ulis (France), 2000, 333 p.

- [Sho88] Shock E.L., Helgeson H.C., Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5 kb and 1000°C, *Geochimica Cosmochimica acta*, Vol. 52, Issue 8, 1988 (Août), p 2009-2036.
- [Sho89] Shock E.L., Helgeson H.C., Sverjensky D.A., Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: standard partial molal properties of inorganic neutral species, *Geochimica Cosmochimica acta*, Vol. 53, Issue 9, 1989 (Septembre), p 2157-2183.
- [Sou12] Soulas R., Effet de la cristallographie sur les premiers stades de l'oxydation des aciers austénitiques 316L. Thèse 2MGE. Grenoble : Université de Grenoble, 2012, 167 p.
- [Ste98] Stellwag B., 1998, « The mechanism of oxide film formation on austenitic stainless steels in high temperature water », *Corrosion Science*, Vol. 40, Issue 2-3 (Février/Mars), p. 337-370.
- [Tan88] Tanger J.C., Helgeson H.C., Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: revised equations of state for the standard partial molal properties of ions and electrolytes, *American journal of science*, Vol. 288, 1988, p 19-98.
- [Tap86] Tapping R. L., R. D. Davidson, E. McAlpine et D.H. Lister, 1986, « The composition and morphology of oxide-films formed on type-304 stainless-steel in lithiated high-temperature water », *Corrosion Science*, Vol. 26, Issue 8, p 563-576.
- [Ter05] Terachi T., K. Fujii et K. Arioka, 2005, « Microstructural characterization of SCC crack tip and oxide film for SUS 316 stainless steel in simulated PWR primary water at 320 degrees C », *Journal of Nuclear Science and Technology*, Vol. 42, Issue 2 , p 225-232.
- [Ter08] Terachi T., T. Yamada, T. Miyamoto, K. Arioka et K. Fukuya, 2008, « Corrosion Behavior of Stainless Steels in Simulated PWR Primary Water -Effect of Chromium Content in Alloys and Dissolved Hydrogen ». *Journal of Nuclear Science and Technology*, Vol. 45, Issue 10, p 975-984.
- [Töp95] Töpfer J., S. Aggarwal, R. Dieckmann, Point defects and cation tracer diffusion in ($\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}$) $_{3-\delta}\text{O}_4$ spinels, *Solid State Ionics*, Vol. 81, 1995, p 251-266.
- [Tot87] TOTSUKA N., Z. SZLARSKA-SMIALOWSKA, "Effect of electrode potential on the hydrogen-induced IGSCC of Alloy 600 in an aqueous solution at 350°C", *Corrosion*, Vol. 43, n°12, 1987, p. 734.
- [Tro02] Trocellier P., P. Trouslard, Spectrométrie de collisions élastiques et de réactions nucléaires - Théorie, *Techniques de l'ingénieur*, P2560, 2002 (juin), 31 p.
- [Van32] Van Vleck J.H., « Theory of the Variations in Paramagnetic Anisotropy Among Different Salts of the Iron Group », *Physical Review*, Vol. 41, N°2, p. 208-215.
- [Wag00] Wagner W., J. R. Cooper, A. Dittmann, J. Kijima, H. J. Kretzschmar, A. Kruse, R. Mareš, K. Oguchi, H. Sato, J. Stöcker, O. Sifner, Y. Takaishi, I. Tanishita, J. Trubenbach, T. Willkommen, The IAPWS Industrial formulation 1997 for the thermodynamic properties of water and steam, *Journal of engineering for gas turbines and power*, Vol. 122 (1), p. 150-182, 2000.
- [Wan13] Wang M., Electrochemical behaviour of stainless steel under radiation and exposed to representative chemistry in PWR conditions. Thèse. Saclay : Ecole polytechnique, 2013, 320 p.
- [War63] Warzee M, P. Berge, M. Maurice et J. Watt, 1963, « Métallographie sur l'influence du traitement de surface sur la corrosion des aciers inoxydables dans l'eau et la vapeur à haute température », *C.R. Académie des Sciences*, Tome 256, p 5566-5569.
- [War64] Warzee M, M. Maurice, C. Sonnen, J. Waty et P. Berge, 1964, « Influence du traitement de surface sur la corrosion des aciers dans l'eau et la vapeur à haute température », *Revue de Métallurgie*, (Juin), p593-601.

[War65] Warzee M., J. Hennaut, M. Maurice, C. Sonnen, J. Waty et P. Berge, 1965, « Effect of surface treatment on corrosion of stainless steels in high-temperature water and steam », *Journal of the electrochemical society*, Vol. 112, Issue 7 (Juillet), p 670-674.

[Was02] Was G.S., J.T. Busby, T. Allen, E.A. Kenik, A. Jenssen, S.M. Bruemmer, J. Gan, A.D. Edwards, P.M. Scott, et P.L. Andresen, 2002, « Emulation of neutron irradiation effects with protons: validation of principle », *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 300, Issue 2-3 (Février) p 198-216.

[Wik04] Wikipédia, 2004, Centrale nucléaire, En ligne, http://fr.wikipedia.org/wiki/Centrale_nucl%C3%A9aire, Consulté le 23 mai 2014.

[Xu98] Xu Q., N. Yoshida et T. Yoshiie, 1998, « Nucleation and growth of dislocation loops in austenitic stainless steels irradiated by fission and fusion neutrons », *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 258-263 part 2 (Octobre), p 1730-1734.

[Zie02] Ziemniak S.E., M. Hanson, 2002, « Corrosion behavior of 304 stainless steel in high temperature, hydrogenated water », *Corrosion Science*, Vol. 44, Issue 10 (Octobre), p 2209-2230.

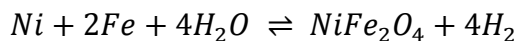
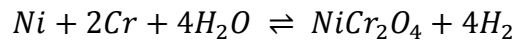
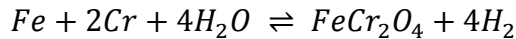
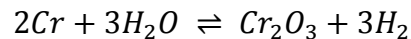
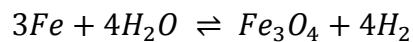
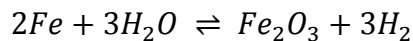
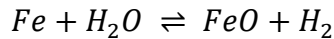
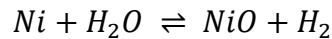
Annexe 1 : Diagramme de stabilité des oxydes de Fe, Ni et Cr

La méthode utilisée pour déterminer les domaines d'existence des oxydes étudiés est basée sur les travaux de Marchetti ^[Mar07]. Les calculs réalisés ici sont basés sur les hypothèses suivantes :

- l'alliage est considéré comme étant une solution solide idéale et l'activité de chaque constituant est prise égale à sa fraction molaire ;
- les oxydes sont considérés comme purs dans leur phase, leur activité égale à 1 et l'évolution des potentiels chimiques standards en fonction de la température est calculée à partir des données de Knacke *et al.* ^[Kna91], sans tenir en compte de l'influence des variations de pression ;
- le potentiel chimique standard de l'eau est calculé à partir de la méthode proposée par l'IAPWS (International Association for the Properties of Water and Steam) ^[Wag00] en fonction de la température et de la pression et son activité en tant que solvant est prise égale à 1 ;
- le potentiel chimique standard de l'hydrogène dissous en solution est calculé à partir du modèle HKF-révisé ^{[Sho88], [Sho89], [Tan88]} en fonction de la température et de la pression et son activité en tant que soluté est prise égale à sa concentration en solution.

Le pouvoir oxydant est décrit comme le rapport des activités de l'eau liquide et de l'hydrogène dissous ($\frac{a_{H_2O}}{a_{H_2}}$).

Les réactions de formation des oxydes prises en compte pour établir le diagramme de stabilité présenté sur la Figure 92 sont les suivantes :



Le diagramme obtenu est présenté dans la Figure 92. Le point rouge correspond au rapport $\frac{a_{H_2O}}{a_{H_2}}$ représentatif des conditions d'essai à 325 °C mises en œuvre dans le cadre de ces travaux, et les traits en pointillés bleus aux pouvoirs oxydants représentatifs des limites haute et basse de la teneur en hydrogène dissous attendues en conditions nominales de fonctionnement des REP.

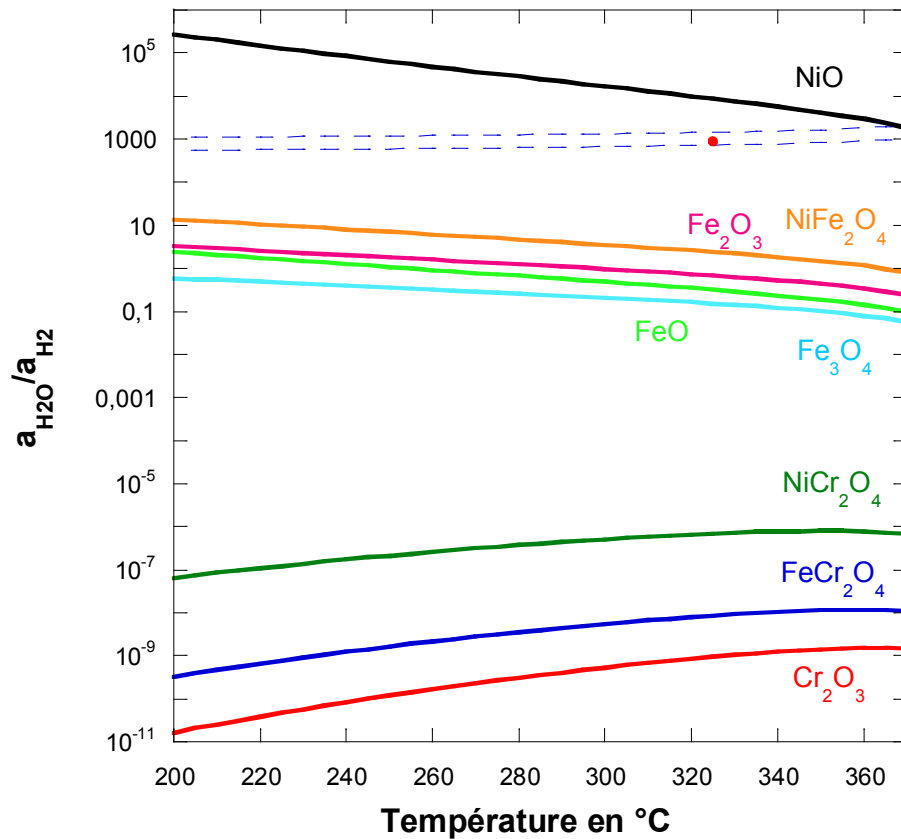


Figure 92 : Diagramme de stabilité des oxydes susceptibles de se former lors de l'exposition d'un acier inoxydable austénitique en milieu primaire à 325 °C, en fonction de la température

Cette étude montre qu'hormis l'oxyde de nickel NiO, tous les oxydes considérés sont susceptibles de se former en milieu primaire, le plus stable de ces oxydes étant Cr₂O₃.

Annexe 2 : Complément d'analyse par MET

Comme pour les échantillons de référence, la structure cristallographique des deux couches d'oxydes formées sur les échantillons ayant subi un traitement a été déterminée par une analyse en diffraction électronique ou par imagerie en mode haute résolution (HRTEM) suivie d'une transformée de Fourier permettant d'obtenir le cliché de diffraction associé. La Figure 93 présente les résultats obtenus pour l'échantillon implanté proton et permet de confirmer la structure de type spinelle pour les deux couches d'oxydes.

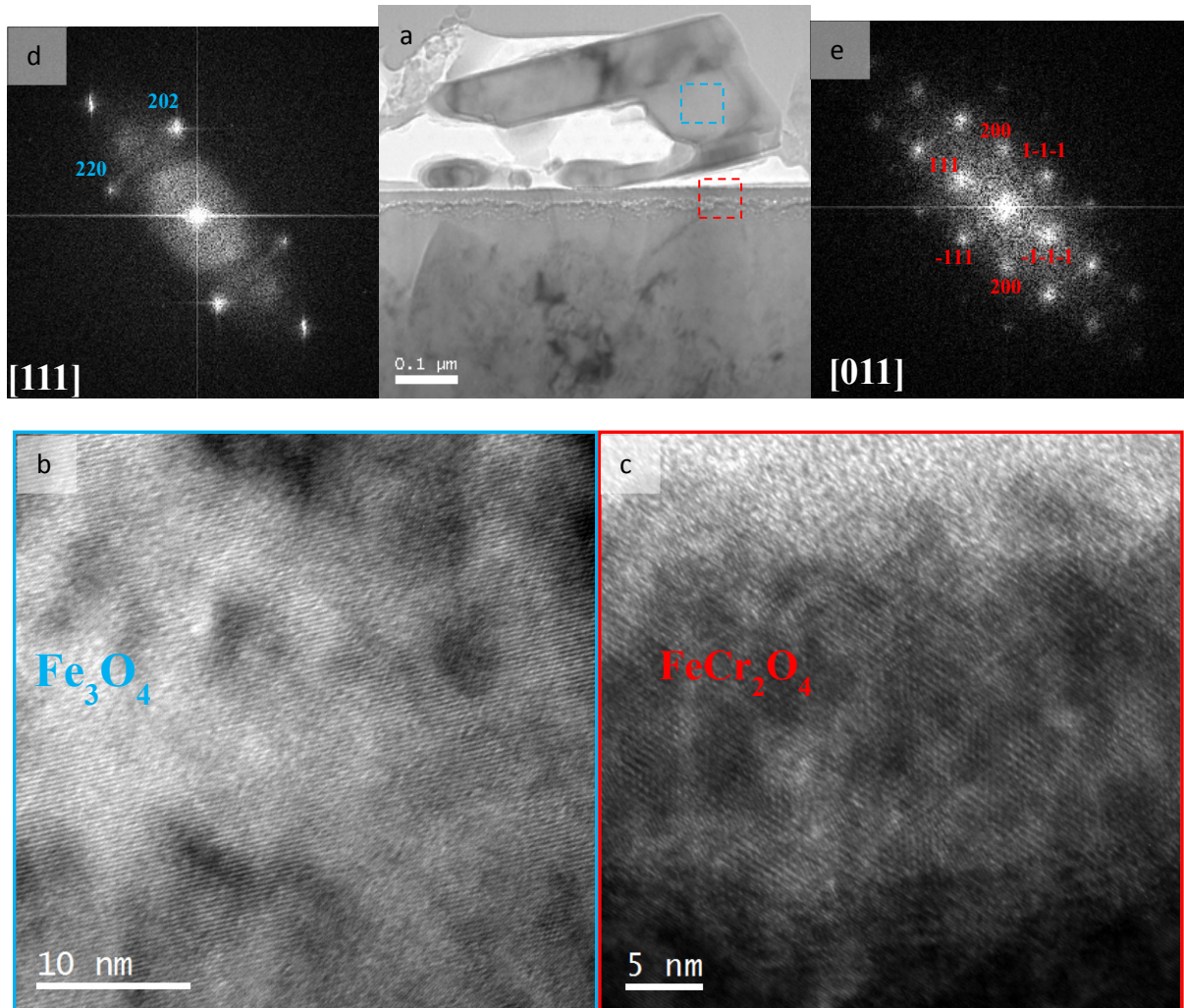


Figure 93 : Observations par MET d'une coupe transverse de la couche d'oxyde formée sur un acier 316L implanté protons exposé 600 h en milieu de type primaire à 325 °C : a) Image en mode TEM b) Image en mode HRTEM de la couche externe (zone d'analyse représentée par le carré bleu sur l'image a), c) Image en mode HRTEM de l'interface couche interne/alliage (zone d'analyse représentée par un carré rouge sur l'image a) , d) cliché de diffraction associé à l'image b obtenu par transformée de Fourier, e) cliché de diffraction associé à l'image c obtenu par transformée de Fourier.

La Figure 94 montre les clichés de diffraction électronique de la couche interne et de la couche externe formée sur un acier 316 L implanté au xénon et exposé 600 h en milieu primaire, qui prouvent que ces couches ont une structure de type spinelle. De plus, la présence de cercles concentriques sur le cliché d permet de montrer que la couche interne est polycristalline contrairement aux cristallites de la couche externe qui sont des monocristaux.

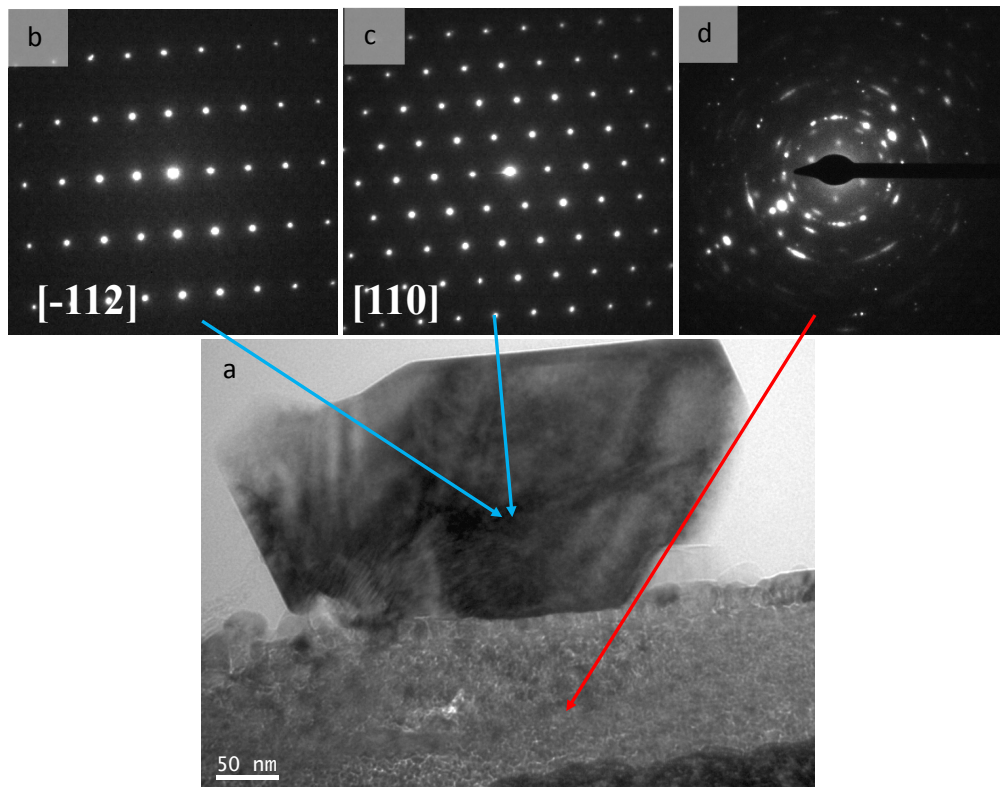


Figure 94 : Observations par MET d'une coupe transverse de la couche d'oxyde formée sur un acier 316L implanté xénons et exposé 600 h en milieu de type primaire à 325 °C : a) Image en mode TEM b) cliché de diffraction de la couche externe selon l'axe $[-112]$ c) cliché de diffraction de la couche externe selon l'axe $[110]$ d) cliché de diffraction de la couche interne.

Comme cela peut être constaté sur la Figure 94-a, la couche d'oxyde formée lors de l'implantation est toujours observable après une exposition de 600h en milieu primaire. Cependant, cette couche étant trop fine pour faire de la diffraction électronique classique, des images en haute résolution ont été réalisées et sont présentées sur la Figure 95, ainsi que les clichés de diffraction associés. Ces observations démontrent que cette couche a également une structure de type spinelle.

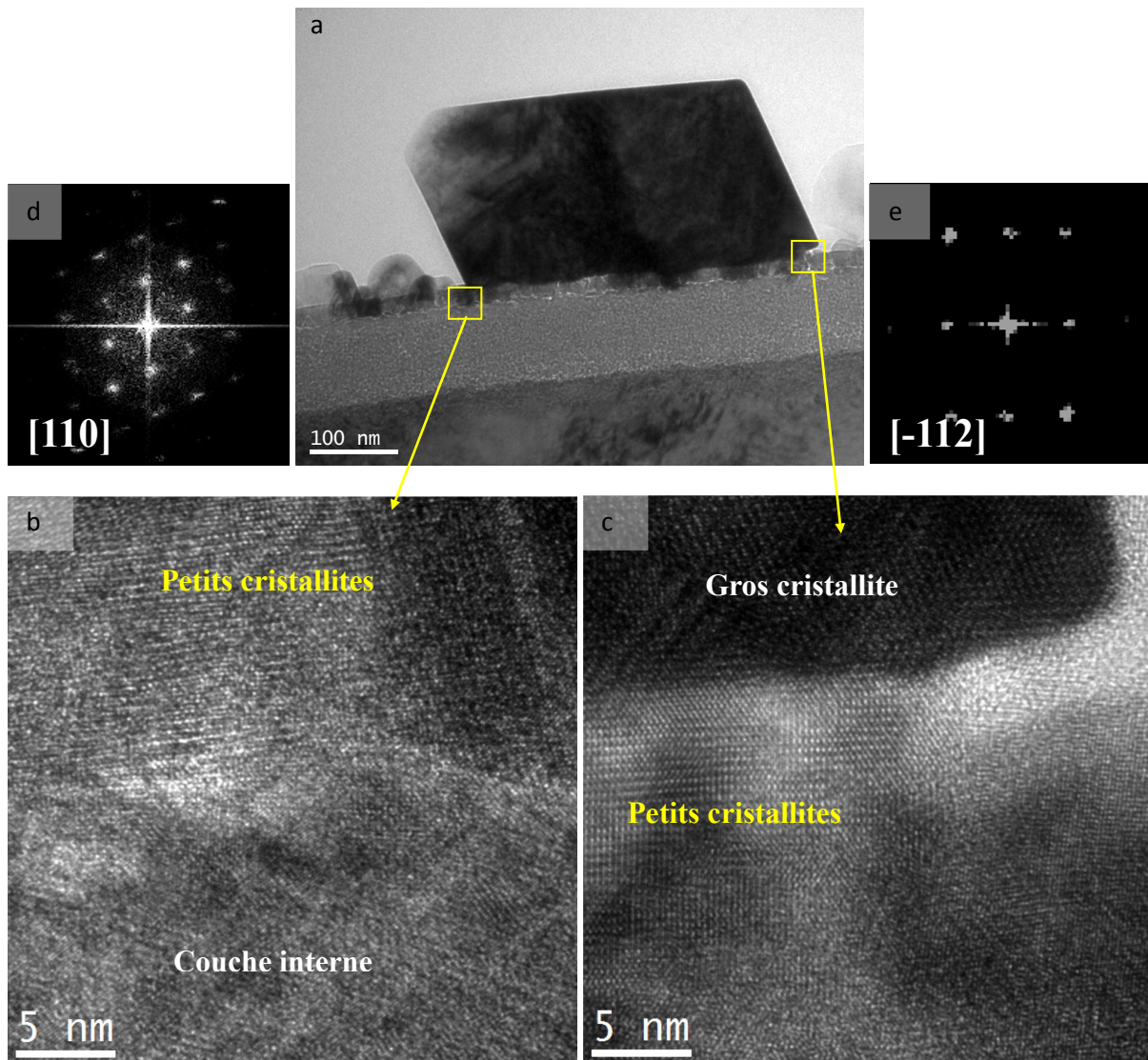


Figure 95 : Observations par MET d'une coupe transverse de la couche d'oxyde formée sur un acier 316L implanté xénons puis exposé 600 h en milieu de type primaire à 325 °C : a) Image en mode TEM b) Image en mode HRTEM de l'interface petits cristallites/couche interne c) Image en mode HRTEM de l'interface petits cristallites /couche externe , d) cliché de diffraction associé à l'image b obtenu par transformée de Fourier, e) cliché de diffraction associé à l'image c obtenu par transformée de Fourier.

La Figure 96 présente les clichés de diffraction électronique de la couche interne et de la couche externe formée sur un acier 316 L traité thermiquement et exposé 600 h en milieu primaire à 325 °C. Ces observations montrent que ces couches ont encore une fois une structure de type spinelle.

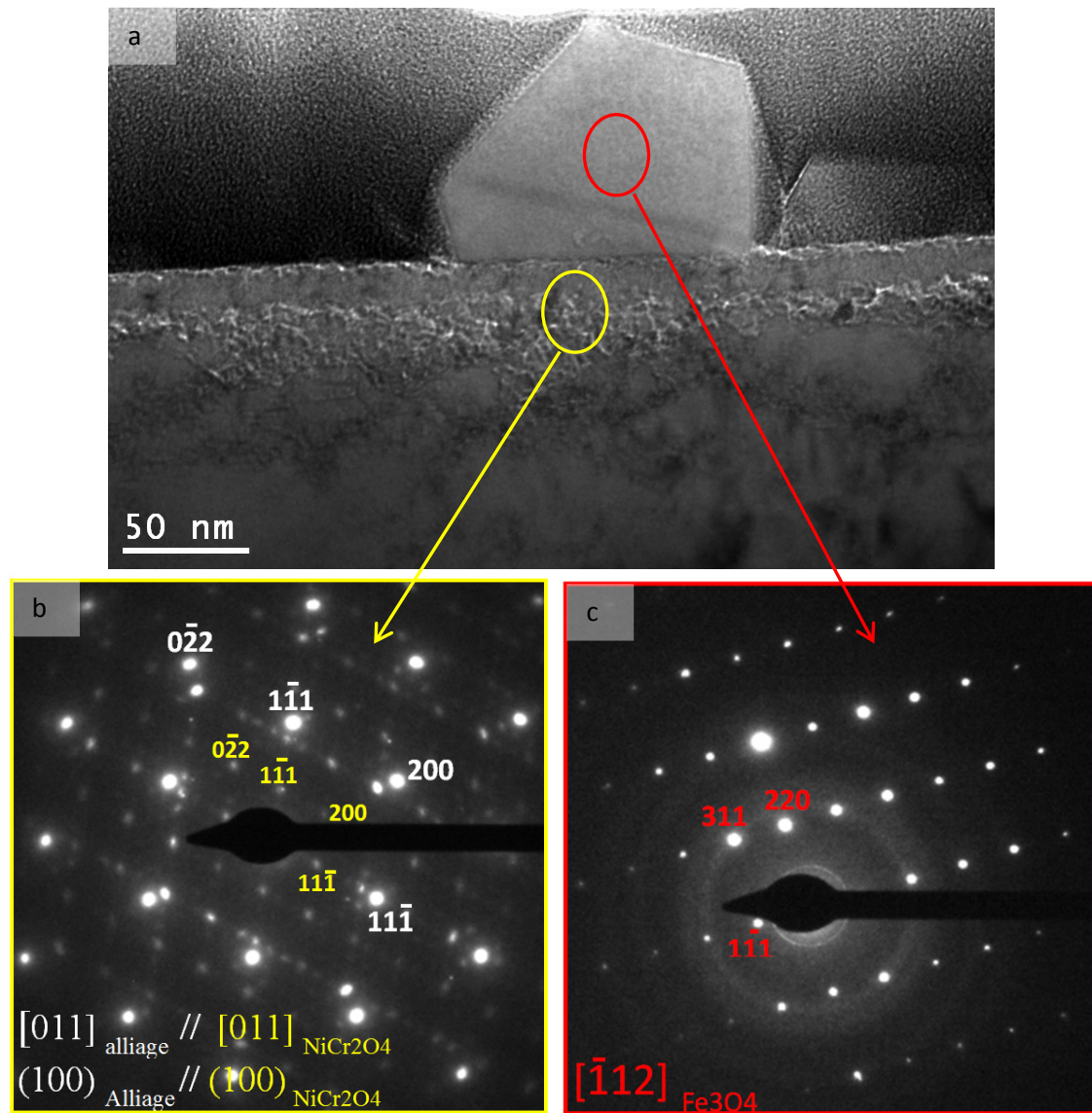


Figure 96 : Observations par MET d'une coupe transverse de la couche d'oxyde formée sur un acier 316L traité thermiquement et exposé 600 h en milieu de type primaire à 325 °C : a) Image en mode TEM b) cliché de diffraction de la couche interne mettant en évidence les relations d'épitaxie entre la couche interne et l'alliage c) cliché de diffraction de la couche externe.

L'ensemble de ces observations ont permis de démontrer que quel que soit le traitement réalisé sur les échantillons de 316L, leur exposition en milieu primaire a conduit à la formation d'une couche d'oxyde duplex de structure spinelle. Pour cet alliage et dans ces conditions d'exposition, les défauts produits en surface du substrat, lors des différents traitements étudiés ici, n'ont donc aucune influence sur la structure cristallographique de l'oxyde formé.

Annexe 3 : Complément d'analyse SIMS

L'analyse des échantillons ayant été oxydés en double séquence a également été réalisée sur les échantillons de référence. La Figure 97 présente les profils de l'oxygène 16 obtenus sur les deux échantillons : un ayant été exposé à une deuxième séquence en milieu primaire deutéré et l'autre à un milieu primaire marqué par de l'oxygène 18. Ce graphique montre qu'entre 0 et 100 nm les signaux de l' ^{16}O sont assez similaires. Cependant, à partir d'une centaine de nanomètre le signal d'oxygène de l'échantillon exposé en milieu primaire marqué par du deutérium reste important par rapport à celui de l'autre échantillon. Une image de l' ^{16}O du fond de cratère (cf. Figure 98) a été réalisée afin d'expliquer cette différence.

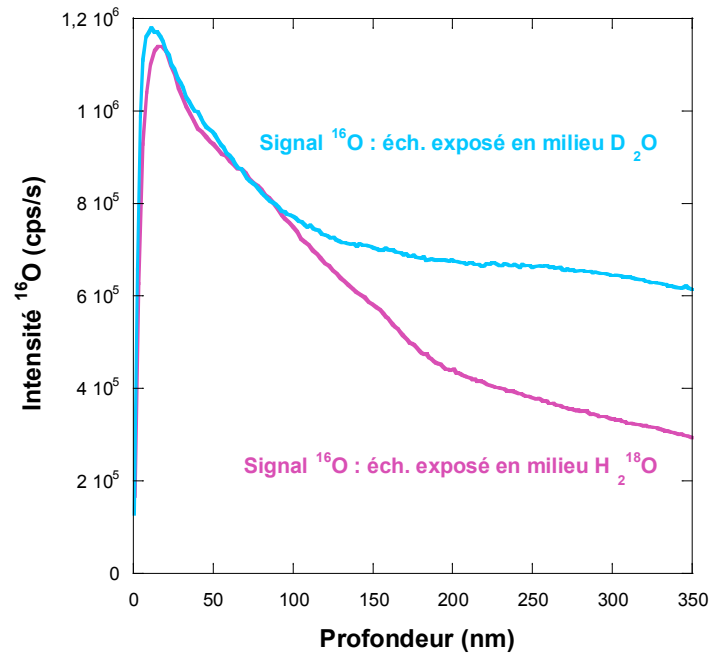


Figure 97 : Profils de distribution de ^{16}O en fonction de la profondeur, obtenus par SIMS sur deux échantillons de 316L exposés 600h à 325°C en milieu primaire classique puis 16h soit en milieu D_2O pour l'un, soit en milieu H_2^{18}O pour l'autre.

La zone d'analyse est représentée sur cette image par un cercle rouge. L'intensité de l'oxygène est indiquée de manière croissante par un dégradé de couleur allant du bleu au rouge. Cette analyse montre que la majeure partie de la zone érodée ($150 \times 150 \mu\text{m}^2$) est métallique mais qu'il subsiste des zones oxydées ayant pour conséquence la persistance d'un signal d' ^{16}O significatif sur le profil associé à cet élément. La surface initiale de l'échantillon étant très rugueuse (à cause des cristallites composant la couche externe), la présence d'oxygène en fond de cratère peut s'expliquer par le fait que l'analyse ait été réalisée en partie sur une zone où se trouvait une grosse cristallite dont l'érosion n'est toujours pas terminée.

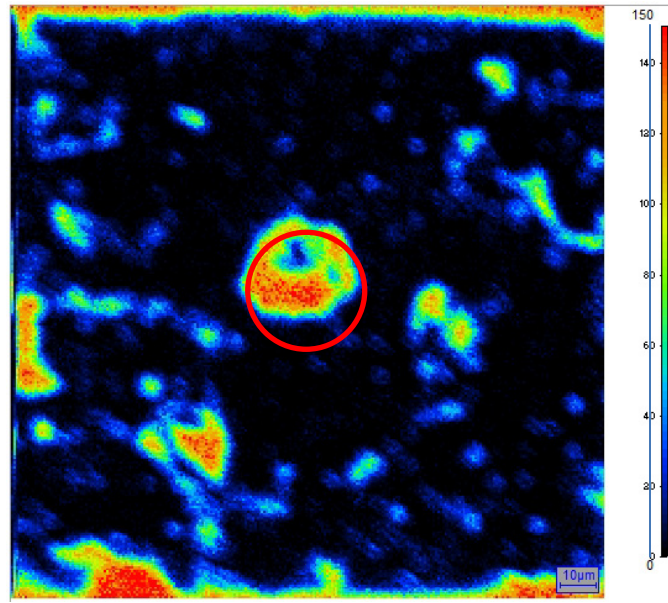


Figure 98 : Image ionique du fond de cratère permettant de visualiser la distribution de l' ^{16}O dans l'échantillon de référence exposé 600h en milieu primaire classique et 16 h en milieu primaire D_2O , après analyse par SIMS.

Bien que les profils d' ^{16}O soient un peu différents, la comparaison du profil de l' ^{18}O et du D présentée dans la Figure 99 montre que l'oxygène et l'hydrogène diffusent majoritairement de manière indépendante et confirme le résultat obtenu sur l'échantillon traité thermiquement.

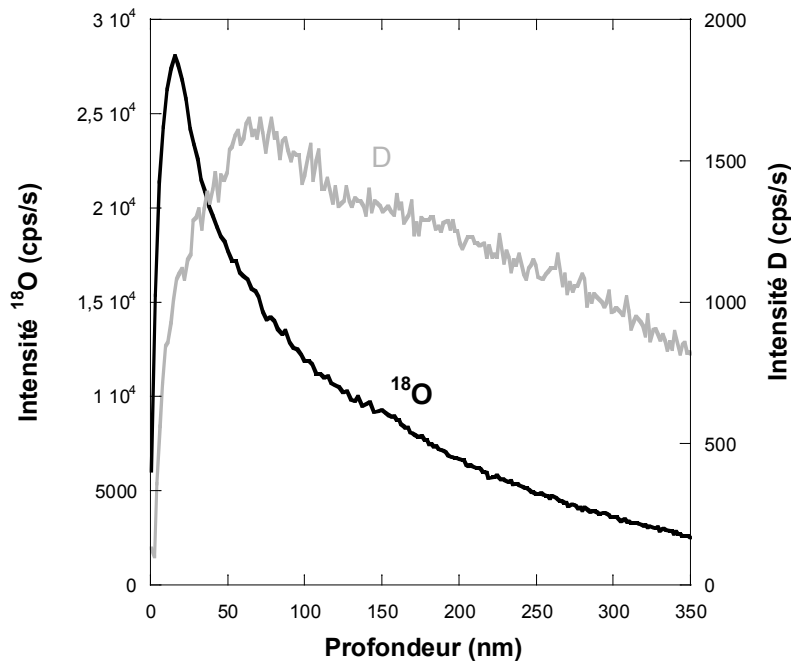


Figure 99 : Profils de distribution, en fonction de la profondeur, de ^{18}O et du D obtenus par SIMS sur deux échantillons de 316L exposé à 325°C, 600 h en milieu primaire classique et 16 h en milieu primaire marqué par soit par de l' ^{18}O , soit par du D.

Comme pour l'échantillon traité thermiquement, le signal de l'oxygène 18 (concentration exprimée par le rapport $\frac{I(^{18}\text{O})}{I(^{18}\text{O})+I(^{16}\text{O})}$) correspond à un profil de diffusion classique et a été utilisé pour déterminer le coefficient de diffusion de l'oxygène dans cette couche interne (cf. Figure 100). Il a été calculé de la même manière que dans le § 2.2.1. du chapitre 5 et évalué à

$(2 \pm 1) \cdot 10^{-15} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Il est important de noter qu'à cause de l'hétérogénéité de la zone d'analyse, le calcul du coefficient de diffusion a été réalisé uniquement sur une partie de la couche interne.

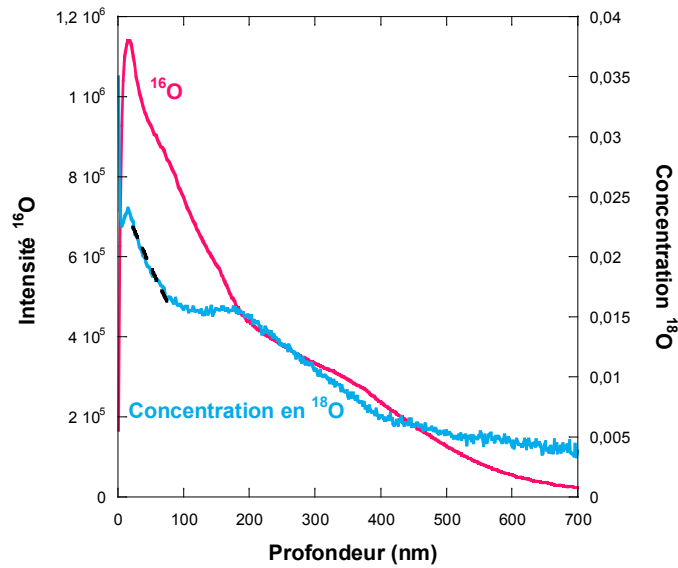


Figure 100 : Profils de distribution, en fonction de la profondeur, de ^{16}O (en rouge) et de ^{18}O (en bleu) obtenus par SIMS sur un échantillon de 316L exposé à 325°C, 600 h en milieu primaire classique et 16 h en milieu primaire marqué par de ^{18}O ; les traits en pointillés noirs représentent l'ajustement du profil de concentration en ^{18}O par l'équation

$$C(x) = \text{Kerfc} \left(\frac{x - l_{\text{ext}}}{2\sqrt{D_{\text{sc}}t}} \right).$$